



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

**Beiträge
zur 3. Internationalen Kohlenstofftagung
CARBON '80**

vom 30. Juni bis 4. Juli 1980 in Baden-Baden

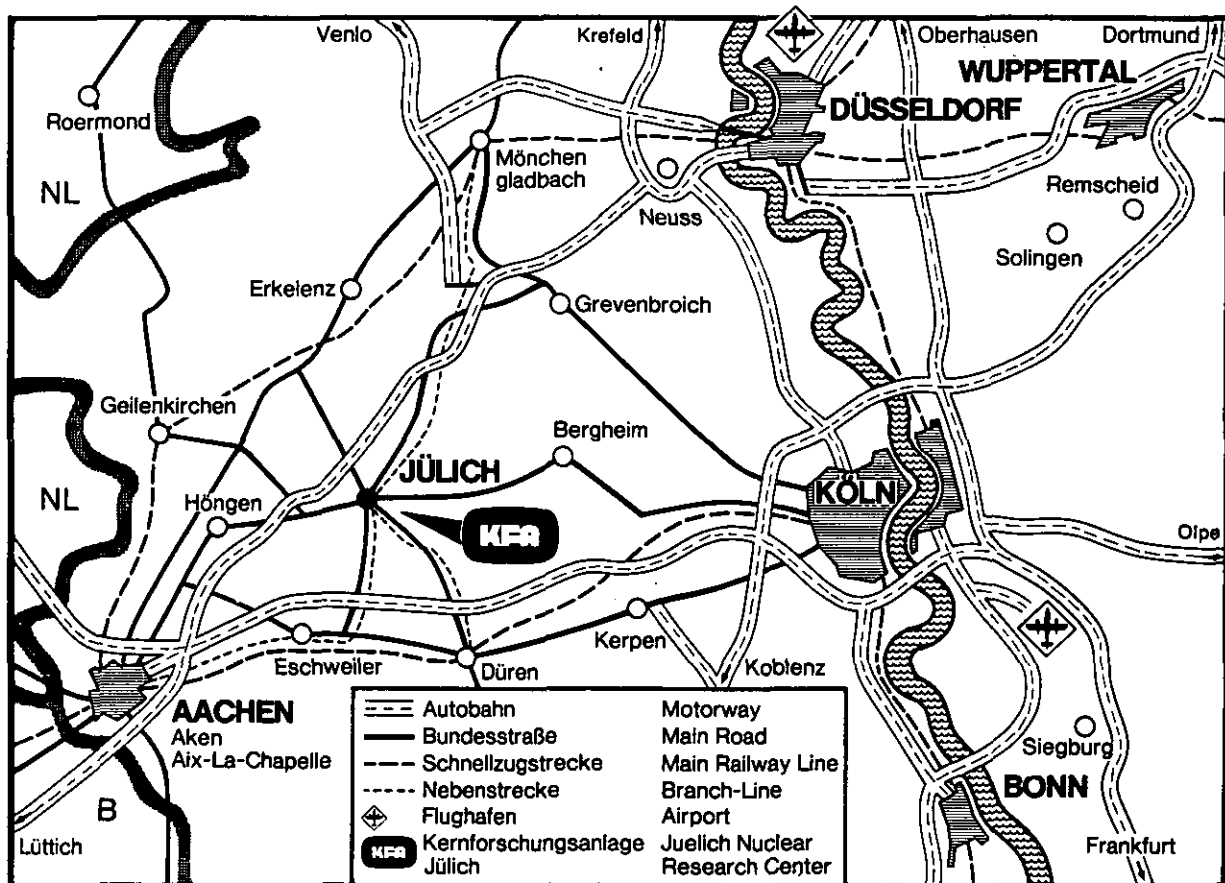
zusammengestellt von:

W. Delle

Jül - Conf - 36

Mai 1980

ISSN 0344-5798



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Jül - Conf - 36

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/611 · Telex: 833556 kfa d

**Beiträge
zur 3. Internationalen Kohlenstofftagung
CARBON '80**

vom 30. Juni bis 4. Juli 1980 in Baden-Baden

zusammengestellt von:

W. Delle

Beiträge zur 3. Internationalen
Kohlenstofftagung CARBON '80
vom 30. Juni bis 04. Juli 1980
in Baden-Baden

zusammengestellt von:

W. D e l l e

Dieser Bericht enthält die Zusammenstellung von Beiträgen der KFA Jülich GmbH, die auf der diesjährigen Kohlenstofftagung in Baden-Baden vorgetragen werden. Es werden darin vornehmlich Werkstoffprobleme behandelt, die sich aus dem Einsatz von Graphit und Siliziumcarbid im Hochtemperaturreaktor (HTR) ergeben.

Die in dem Bericht beschriebenen Ergebnisse entstanden zum größten Teil im Rahmen der HTR-Projekte "Hochtemperaturreaktor-Brennstoffkreislauf" (HBK), an dem die Partner Gesellschaft für Hochtemperaturreaktor-Technik mbH, Hochtemperaturreaktor-Brennelement GmbH, Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, NUKEM GmbH und Sigri Elektrographit GmbH/Ringsdorff-Werke GmbH beteiligt sind sowie "Prototyp Nukleare Prozeßwärme" (PNP) über die Entwicklung von Verfahren zur Umwandlung fester fossiler Rohstoffe mit Wärme aus Hochtemperaturreaktoren, an dem die Partner Bergbau-Forschung GmbH, Gesellschaft für Hochtemperaturreaktor-Technik mbH, Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH, Kernforschungsanlage Jülich GmbH und Rheinische Braunkohlenwerke AG beteiligt sind. Beide Projekte werden durch den Bundesminister für Forschung und Technologie und das Land Nordrhein-Westfalen gefördert.

Contributions for the Third Inter-
national Carbon Conference CARBON'80
June 30 - July 04, 1980
Baden-Baden

compiled by

W. D e l l e

This report is a compilation of papers prepared by KFA Jülich GmbH for the International Carbon Conference which will be held this year at Baden-Baden.

The contributions deal mainly with materials problems which arise from the application of graphite and silicon carbide in High-Temperature Gas-Cooled Reactors, HTR.

Most of the results described were obtained in the framework of the HTR Projects "Hochtemperaturreaktor-Brennstoffkreislauf" (High Temperature Reactor Fuel Cycle), HBK, that includes the partners Gesellschaft für Hochtemperaturreaktor-Technik mbH, Hochtemperaturreaktor-Brennelement GmbH, Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, NUKEM GmbH and Sigri Elektrographit GmbH/Ringsdorff-Werke GmbH and "Prototyp Nukleare Prozeßwärme" (Prototype Nuclear Heat), PNP, for the development of procedures for the conversion of solid fossil raw materials by means of heat from High Temperature Gas-Cooled Reactors, that includes the partners Bergbau-Forschung GmbH, Gesellschaft für Hochtemperaturreaktor-Technik mbH, Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH, Kernforschungsanlage Jülich GmbH and Rheinische Braunkohlenwerke AG. Both projects are financed by the Federal Ministry for Research and Technology and the State of North Rhine-Westphalia.

Autoren des Berichtes / List of Contributors

R. Benz	W. Katscher
L.A. Beavan ⁺	C.R. Kennedy ⁺⁺⁺
F.E. Buresch	G. Kleist
R.D. Burnette ⁺	P. Krautwasser
M.R. Cundy ⁺⁺	R. Moormann
W. Delle	T.H. Müller ⁺⁺⁺⁺
W.P. Eatherly ⁺⁺⁺	A. Naoumidis
G.B. Engle ⁺	M.F. O'Connor ⁺⁺⁺⁺⁺
R. Förthmann	H. Schiffers
E. Gyarmati	H. Schuster
G. Haag	E. Wallura
H.-K. Hinssen	

- ⁺ General Atomic Company, San Diego, Cal./USA
- ⁺⁺ EURATOM Petten, Niederlande
- ⁺⁺⁺ Oak Ridge National Laboratory, Tenn./USA
- ⁺⁺⁺⁺ Technische Hochschule Darmstadt
- ⁺⁺⁺⁺⁺ Sigri Elektrographit GmbH Meitingen

Inhalt / Contents

Seite / Page

Einleitung	1
Suitability tests for HTR reflector graphites (M.F. O'Connor, G. Haag, W.P. Eatherly, C.R. Kennedy)	3
High fluence creep behaviour of near isotropic pitch coke graphite (M.R. Cundy, M.F. O'Connor, G. Kleist)	6
High Temperature irradiation behaviour and creep of graphitic matrix material in a low neutron flux (G. Kleist, H. Schiffers, H. Schuster)	10
FRG/US-Zusammenarbeit bei der Charakterisierung von Reaktorgraphiten (M.F. O'Connor, G.B. Engle, L.A. Beavan, R.D. Burnette, W.P. Eatherly, M.R. Cundy)	14
Changes in the macroporosity of nuclear reactor graphite caused by oxygen corrosion (W. Katscher, W. Delle, H.-K. Hinssen, R. Moormann, E. Wallura)	18
Einfluß von Kerb- und Probengeometrie auf das Verformungsverhalten sowie die bruchmechanischen Kennwerte eines Reaktorgraphits (F.E. Buresch, T.H. Müller)	22
Possibilities and limitations in porosity determination on graphite and carbon (W. Delle)	27
Materialeigenschaften und Spaltproduktrück- haltevermögen von SiC-Hüllschichten (R. Benz, R. Förthmann, E. Gyarmati, P. Krautwasser, A. Naoumidis)	35

Einleitung

Internationale Kohlenstofftagungen finden jährlich im Wechsel zwischen den Vereinigten Staaten von Amerika und Europa statt. Nachdem ursprünglich nur Großbritannien derartige Konferenzen mit internationaler Beteiligung ausgerichtet hatte, beteiligte sich ab 1972 auch die Bundesrepublik Deutschland daran. Frankreich hat seine Zusage für das Jahr 1984 gegeben.

Die CARBON '80 wird wie in früheren Jahren vom Arbeitskreis Kohlenstoff in der Deutschen Keramischen Gesellschaft vorbereitet. Die erforderlichen Aktivitäten begannen bereits Anfang 1979.

Ein Programmausschuß hat nach Eingang von etwa 220 Vortragsanmeldungen (einschließlich Plenar- und Hauptvorträgen) folgende Einteilung nach Sachgebieten und Zuständigkeiten vorgenommen:

- | | | |
|----|---|---|
| 1. | Struktur, Charakterisierung, Meßmethoden | Prof. Dr. W. Rußland,
Universität Marburg |
| 2. | Physikalische Eigenschaften | Prof. Dr. W. Weisweiler,
Universität Karlsruhe |
| 3. | Einlagerungsverbindungen | Prof. Dr. E. Stumpp,
Techn. Universität
Clausthal |
| 4. | Adsorption, Oberflächenphänomene, aktive Kohlenstoffe | Prof. Dr. H.P. Boehm,
Universität München |
| 5. | Reaktionen mit Gasen, Reaktivität | Prof. Dr. H. Jüntgen,
Bergbauforschung GmbH
Essen |
| 6. | Peche, Mesophase | Dr. E. Wege,
Sigri Elektrographit GmbH
Meitingen |
| 7. | Kokse, Koksgewinnung | Dr. E. Wege,
Sigri Elektrographit GmbH
Meitingen |
| 8. | Technische Herstellungsverfahren | Dr. S. Wilkening,
Vereinigte Aluminium-
Werke AG Bonn |

- | | | |
|-----|--|---|
| 9. | Reaktorwerkstoffe,
Bestrahlungsverhalten | Dr. W. Delle,
KFA Jülich GmbH |
| 10. | Fasern, Verbundwerkstoffe,
Biomaterialien,
Pyrokohlenstoff | Prof. Dr. E. Fitzer,
Universität Karlsruhe |

Die Beiträge der KFA fallen ausschließlich in die Sachgebiete Reaktorwerkstoffe und Bestrahlungsverhalten.

SUITABILITY TESTS FOR HTR REFLECTOR GRAPHITES

M. F. O'Connor **, G. Haag *, W. P. Eatherly **, C. R. Kennedy **

* Kernforschungsanlage Jülich, 5170 Jülich, FRG

** Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, USA

* present address: SIGRI Elektrographit GmbH, 8901 Meitingen, FRG

In a series of experiments in the High Flux Isotopes Reactor, Oak Ridge, the irradiation behaviour of six nuclear graphites was studied at 600°C up to a neutron fluence of $2.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2} \text{ EDN}$. The lifetime fluence for each graphite which varied between $1.3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2} \text{ EDN}$ and $1.7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2} \text{ EDN}$ could be categorised according to the method of graphite manufacture, the extruded graphite exhibiting the most favourable lifetime performance. Experiments being conducted using the same graphites in the High Flux Reactor, Petten, show that the measured irradiation-induced dimensional changes during the graphite densification phase are insensitive to flux density changes.

Nuclear graphite, irradiation behaviour, flux density effects.

Introduction

Six nuclear graphites, which were developed as possible component material for the highly exposed parts of the side reflector in the OTTO-Type High Temperature Reactor, were tested for suitability in the High Flux Isotopes Reactor, Oak Ridge. The aim of the series of irradiation experiments conducted was to determine the lifetime fluence for each graphite grade at a temperature of 600°C, whereby the lifetime fluence was defined as the neutron fluence at which the graphite reattained its original volume after the shrinkage phase. Parallel irradiation experiments in the High Flux Reactor, Petten, using the same graphites allowed an evaluation of the effect of a change in neutron flux density on the irradiation-induced property changes, since the flux density in the HFR core target positions is approximately four times lower than in HFIR.

The properties of the six graphite grades studied are detailed in Table 1. Five of the graphites were manufactured using normal or special pitch coke whereas the sixth was petroleum coke based. Three different methods of manufacture were used. The isostatically moulded graphites V 483 and V 356 were high strength grades with very homogeneous structures. The properties and homogeneity of the vibrationally moulded graphites ASR-IRS, ASR-2R and ATR-2R varied greatly from grade to grade. The extruded graphite ATR-2E had the highest density but was only of intermediate strength due to the method of manufacture.

Results and Discussion

The irradiation-induced volume changes of the six studied nuclear graphites for the irradiation temperature of 600°C are shown in fig. 1. During the initial phase of the irradiation the graphites behaved as expected with the shrinkage rates mainly being determined by the expansion coefficients of the graphites and the isotropy of the irradiation curves (\perp and \parallel to grain) reflecting the isotropy of the structure (1). However of more interest is the behaviour of the graphites during the latter part of the experiments since this determines their suitability for HTR reflector applications. Here the lifetime fluences of the individual grades can be more clearly categorised according to the method of manufacture than the coke base or any particular physical property. The vibrationally moulded graphites ceased to densify sooner than the other grades and exhibited a lifetime fluence of around $1.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2} \text{ EDN}$. Irradiation-induced densification was most pronounced for the isostatically moulded grades and although a comparatively high fluence ($\sim 1.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2} \text{ EDN}$) was registered for the point of maximum densification, the specimens exhibited subsequently very high rates of expansion. The mean lifetime fluence for these graphites was about $1.6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2} \text{ EDN}$. The individual dimensional change curves (\perp and \parallel to grain) for the grade which exhibited the largest lifetime fluence, the extruded special pitch coke graphite ATR-2E, are shown

in fig. 2. In spite of the comparatively large anisotropy factor ($f_{\alpha} = 1.11$) of this graphite, the dimensional change curves for the directions perpendicular and parallel to the grain showed the most isotropic behaviour for the expansion phase. The rate of expansion was also the lowest compared to the other graphites.

Comparable dimensional change data for ATR-2E irradiated at 600°C in HFR Petten is also shown in fig. 2. As can be seen, the dimensional changes of ATR-2E registered in HFR Oak Ridge and HFR Petten are identical up to a fluence of $6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ EDN where HFR data for 600°C is available. This was also true for the other five studied graphites. Further data available at 500°C from creep experiments in HFR Petten (2) indicate that a neutron flux density effect is not evident at least up to turn-around as far as dimensional change curves for irradiation temperatures around 600°C are concerned.

Acknowledgements

This work was carried out in the framework of the Project "Hochtemperaturreaktor-Brennstoffkreislauf" (High Temperature Reactor Fuel Cycle) that includes the partners GHT, HOEG, HRB, KFA, NUKEM, SIGRI and Ringsdorff-Werke and is financed by BMFT (Federal Ministry for Research and Technology) and the State of Nordrhein-Westfalen.

References

1. B. T. Kelly, Progress in Nuclear Energy, 2, pp. 219 - 269.
2. M. R. Cundy, M. F. O'Connor, G. Kleist; see this conference

GRAPHITE GRADE	ATR-2E	ATR-2R	ASR-1RS	ASR-2R	V 483	V 356
Manufacturer	SIGRI				RINGSORFF	
Coke	Special pitch coke		Pitch coke		Pitch coke	Petroleum Coke
Max. Grain Size mm	1	1	1	1	0.1	0.1
Forming Method	Extrusion	Vibrational Molding			Isostatic Pressing	
Dimensions mm	450 ⁶ x 2000	400 x 400 x 1000			300x370x900 or 370 ⁶ x 900	
Apparent Density g/cm ³	1.80	1.71	1.78	1.70	1.75	1.74
Dyn. Young's Modulus 10 ³ N/mm ²	II 9.6 I 8.4	II 8.9 I 8.3	II 9.9 I 9.2	II 8.5 I 7.3	II 9.4 I 9.3	II 10.5 I 8.8
Flexural Strength N/mm ²	II 23.0 I 18.9	II 22.3 I 20.4	II 26.0 I 23.0	II 18.8 I 16.0	II 30.8 I 30.4	II 32.3 I 29.4
Compressive Strength N/mm ²	II 55.9 I 57.8	II 56.5 I 56.3	II 67.1 I 63.1	II 45.4 I 44.9	II 73.9 I 74.9	II 64.8 I 65.5
Tensile Strength N/mm ²	II 12.6 I 12.4	II 15.0 I 13.3	II 14.9 I 13.5	II 11.5 I 9.6	II 21.1 I 18.8	II 22.0 I 20.6
Coefficient of Thermal Expansion 10 ⁻⁶ /K (20-500 C)	II 4.4 I 4.9	II 5.1 I 5.5	II 4.7 I 4.9	II 4.3 I 5.0	II 4.1 I 4.3	II 3.2 I 3.6
Anisotropy of CTE	1.11	1.08	1.04	1.16	1.05	1.13
Thermal Conductivity W/mK	II 179 I 163	II 117 I 110	II 125 I 125	II 115 I 109	II 109 I 109	II 128 I 124
Ash Content ppm	170	490	390	<500	520	360

Table 1. Properties of studied nuclear graphites

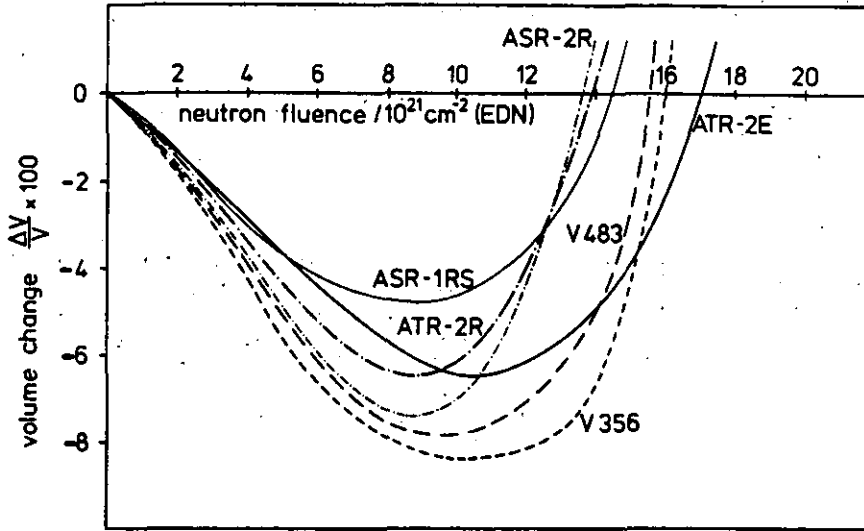


Fig. 1. Irradiation-induced volume changes of the six studied nuclear graphites in HFIR at 600°C

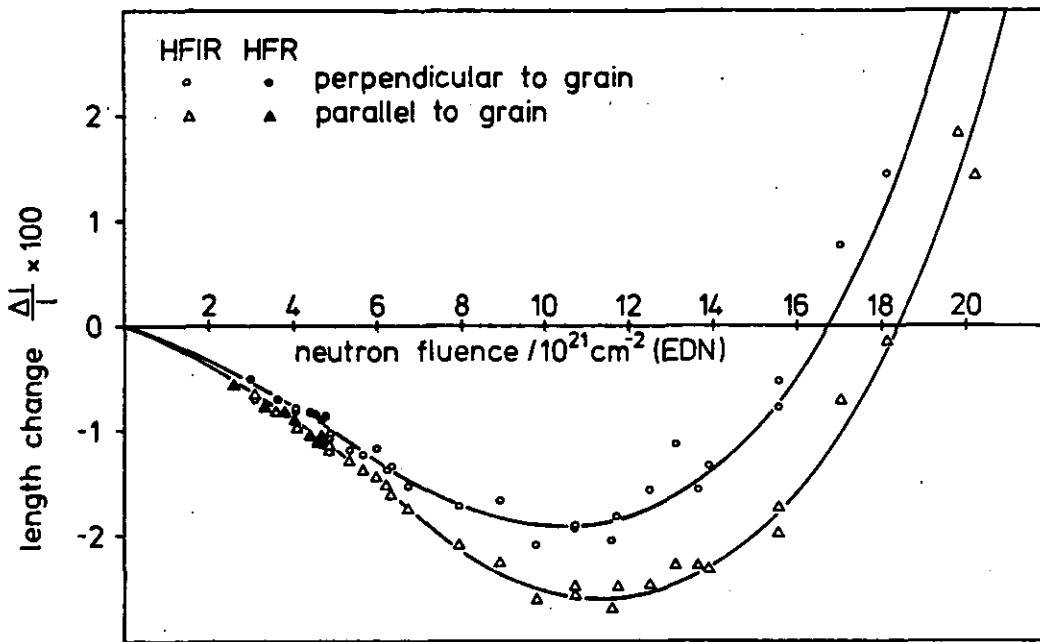


Fig. 2. Dimensional changes of the extruded graphite grade ATR-2E in HFIR Oak Ridge and HFR Petten at 600°C

HIGH FLUENCE CREEP BEHAVIOUR OF NEAR ISOTROPIC PITCH COKE GRAPHITE

M.R. Cundy

Joint Research Centre, Postbus 2, 1755 ZG Petten, The Netherlands

M.F. O'Connor, G. Kleist

Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Postfach 1913, D-5170 Jülich 1.

Abstract

Irradiation creep of graphite is highly relevant to the design of High Temperature Reactor core and reflector components. Creep rates at the high neutron fluences experienced by these components are expected to be influenced by changes in the graphite structure. The experiment reported on here, has been designed to investigate this effect and to determine other parameters relevant in the creep process. Up to the point of maximum densification of the graphite the results indicate a stronger reduction in creep rate than had been anticipated.

Irradiation creep, structural factor, Wigner shrinkage, Poisson's ratio in creep, neutron flux level effect.

Introduction

The High Temperature Reactor is being developed in the Federal Republic of Germany for process heat applications. A graphite development and qualification programme is in hand including irradiation experiments in the HFR at Petten and the HFIR at Oak Ridge. The emphasis of this latter work is placed on the material for the upper side and top reflector which in the lifetime of the reactor experiences a fast neutron fluence of 30.10^{21} ncm⁻² EDN in the temperature range 300°C to 750°C. An important feature of this test programme is the study of irradiation creep, since this characteristic provides a relief mechanism for the build up of internal stresses which would otherwise be generated by differential Wigner shrinkage and thermal expansion. Creep experiments, with dimensional measurements at intervals of irradiation /1/, are being performed in the HFR at Petten at 300°C and 500°C on one of the candidate materials, ATR-2E. The fluence achieved at the end of the last irradiation step was 10.10^{21} ncm⁻² EDN. Properties of the pre-irradiated material are summarised in Table 1. (" , ⊥: directions parallel or transverse to extrusion).

Apparent density/gcm ⁻³	1.74	Table 1: Typical properties of ATR-2E graphite
Young's modulus/GPa	" 8.55	
(sonic measurement)	⊥ 7.40	
Tensile strength/MPa	" 10.80	
	⊥ 9.05	
CTE (20-500°C)/10 ⁻⁶ K	" 4.40	
	⊥ 4.95	
Anisotropy factor (CTE)	1.12	

Results of the experiment have been examined for the decrease in creep rate expected at fluences above 3.10^{21} ncm⁻² EDN due to structural changes in the graphite /2/. Compressive and tensile experiments are included in the investigation to check the widely adopted assumption that the behaviour is similar in both modes. Furthermore, since the creep specimens are aligned in axial strings in the rig, the samples experience fast fluxes in the range $1.6 - 2.8 \times 10^{14}$ ncm⁻² s⁻¹ EDN corresponding to the reactor axial flux profile, so that we could expect to see evidence of the flux level effect proposed by Blackstone and Veringa /3/ and indeed indicated from our earliest results /1/. Data are also presented for Poisson's ratio in creep for which little information is available.

Results

The free dimensional changes of the reference specimens in the tensile and compressive rigs are shown in Fig. 1 together with data for ATR-2E from reference /4/. Dimensional changes have been corrected for irradiation induced changes in the coefficient of thermal expansion (and for stressed samples changes in Young's Modulus).

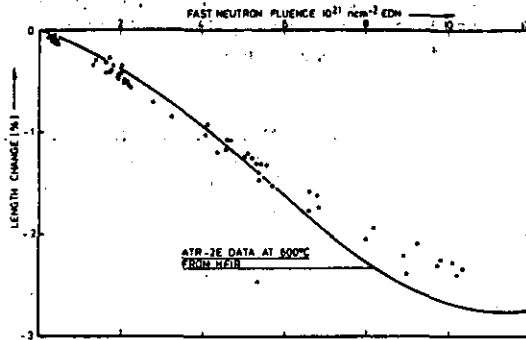


Fig. 1 Comparison of free shrinkage of reference specimens at 500°C with data from ATR-2E at 600°C from reference /4/

For clarity only data in the " direction is shown. In general it can be said that the dimensional change curves for ATR-2E irradiated in the HFR Petten are temperature independent up to the point of maximum shrinkage for the temperature range 300°C to 600°C and are consistent with comparable data from the HFIR Oak Ridge.

Creep strains have been recorded up to a fluence of 1.10^{22} EDN, (Figs.2,3) believed to be the highest fluence yet achieved in a creep experiment.

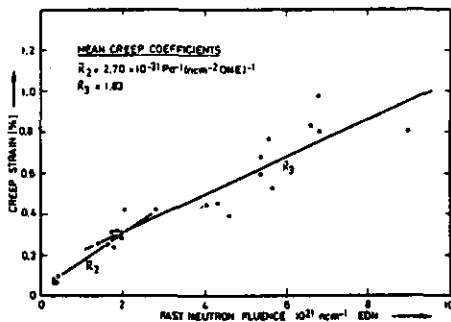


Fig.2 Tensile creep for ATR-2E at 500°C. " direction

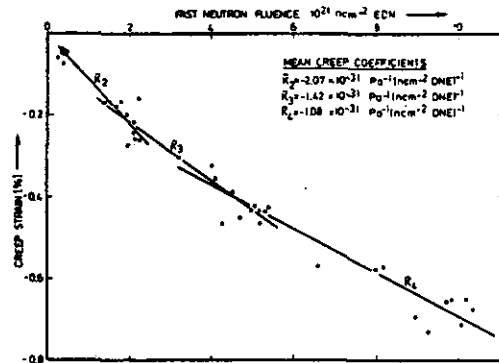


Fig.3 Compressive creep for ATR-2E at 500°C. " direction

The maximum recorded creep strains are less than 1% representing a factor of 3,5 higher than the fracture strain but considerably smaller than the maximum creep strains reported in literature /5/. It is evident that creep constant K, defined as the strain per unit of stress and fluence, reduces with increasing fluence, at least up to the point of maximum densification (estimated at 1.3×10^{22} ncm⁻² EDN).

Diametral measurements, giving strain in the ⊥ direction are presented in Fig. 4.

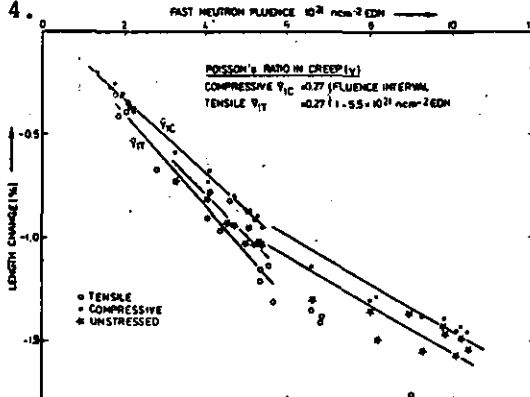


Fig. 4 Dimensional changes of ATR-2E at 500°C. ⊥ direction

The diametral change of the stressed specimens is significantly different from that expected from the free shrinkage behaviour. Poisson's ratio in creep (the ratio of the transverse strain rate in creep to the parallel direction creep rate) is shown to be similar in tension and compression in the fluence interval up to $5,5 \cdot 10^{21} \text{ ncm}^{-2}$, although the accuracy of these figures is only $\pm 30\%$. Above this fluence level there is insufficient tensile data to give a reliable value and for reasons which are not understood the Poisson's ratio in compressive creep falls to zero. The influence of creep strain on the coefficient of thermal expansion and on Young's Modulus will be measured at the conclusion of the experiment.

Discussion

The samples experiencing the highest neutron fluence were also exposed to the highest flux level. To separate the flux and fluence effects the creep constants for every specimen were calculated for each irradiation step. These values are compiled in tables 2, 3, and show in all cases a reduced creep rate at higher fluences.

Sample	Young's Modulus GPa	Creep Constant \bar{K}_2	Mean Fluence	Creep Constant \bar{K}_3	Mean Fluence	Creep Constant \bar{K}_4	Mean Fluence	Flux Level
D	6,8	2,88	0,99					1,97
K	6,8	2,72	1,20					2,37
J	7,5	2,37	1,20	1,56	3,01	1,44	6,52	2,34
H	7,0	2,93	1,08					2,04
L	6,7	3,27	0,85	2,26	2,10	1,88	4,83	1,61
1	7,3			2,55	0,88	2,44	3,67	1,99
2	7,3			3,34	1,03	2,31	4,43	2,33
B	6,8			3,09	0,94	2,11	4,24	2,11

Table 2. Tensile Creep Constants at 500°C

Sample	Young's Modulus GPa	Creep Constant \bar{K}_2	Mean Fluence	Creep Constant \bar{K}_3	Mean Fluence	Creep Constant \bar{K}_4	Mean Fluence	Flux Level
A	7,1	2,02	0,82	1,41	2,31	1,58	4,93	1,68
B	7,2	2,00	1,01	1,22	2,86	1,27	6,03	2,08
C	6,4	1,96	1,17	1,43	3,24	1,38	6,76	2,34
D	6,6	2,07	1,27	1,50	3,54	0,94	7,36	2,57
H	6,7	1,32	1,34	-	-	0,88	7,77	2,75
L	6,5	2,42	1,36	1,06	3,82	0,99	7,89	2,79
M	6,9	2,51	1,30	1,34	3,67	1,01	7,65	2,68
P	7,4	2,43	1,27	1,21	3,58	0,96	7,45	2,62
S	6,5	2,61	1,18	1,29	3,33	1,21	6,99	2,43
V	7,0	1,84	1,10	1,53	2,96	1,08	6,15	2,11

Table 3. Compressive Creep Constants at 500°C

K in units $10^{-31} \text{ Pa}^{-1} (\text{ncm}^{-2} \text{ EDN})^{-1}$
 Fluence in units $10^{21} \text{ ncm}^{-2} \text{ EDN}$
 Flux in units $10^{14} \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ EDN}$

Creep constants normalised to the value of the fluence interval $0,8 - 1,4 \cdot 10^{21} \text{ ncm}^{-2} \text{ EDN}$ (corresponding to the plateau value of Young's Modulus) are shown in Fig. 5 as a function of neutron fluence.

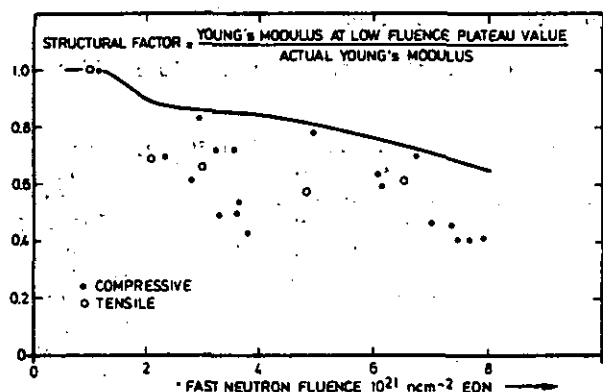


Fig. 5 Comparison of structural factor with normalised creep coefficients for ATR-2E at 500°C

The reduction of creep constants at higher fluences can not be fully accounted for in terms of the structural factor. This is clearly an important consideration for the designer.

Previous indications from this experiment that tensile creep is more effective than compressive creep have been confirmed, the difference in mean creep rate in the range $2 - 10 \times 10^{21} \text{ ncm}^{-2} \text{ EDN}$ being of the order of 30%. However, earlier evidence of a reduced creep coefficient at higher flux levels [1] can not be substantiated from the latest results.

The next step of this irradiation will extend the fluence level beyond the point of maximum densification up to $15 \cdot 10^{21} \text{ ncm}^{-2} \text{ EDN}$, but where the Young's Modulus continues to increase.

Acknowledgements

This work is being conducted within the framework of the project "Hochtemperaturreaktor-Brennstoffkreislauf" (High Temperature Reactor Fuel Cycle) which contains the partners GHT GmbH, HOBEG mbH, HRB, SIGRI GmbH/Ringsdorf-Werke GmbH, and is financed by the Federal Ministry for Research and Technology and the state Northrhine-Westfalia.

References

1. M.R. Cundy, G. Kleist, M.F. O'Connor, G. Pott:
Proc. Fifth London Int. Carbon Graphite Conf., Vol. II, p. 959 (1978)
2. B.T. Kelly, J.E. Brocklehurst:
Proc. Third Conf. Industr. Carbons Graphites, Soc. chem. Industr.
p. 363, 1971, London
3. H.J. Veringa, R. Blackstone:
Carbon 14, p. 279, 1976
4. M.F. O'Connor, G. Haag, W.P. Eatherly, C.R. Kennedy:
This conference
5. A.J. Perks, J.H.W. Simmons:
Carbon 4, 1966, 85

HIGH TEMPERATURE IRRADIATION BEHAVIOUR AND CREEP OF GRAPHITIC MATRIX MATERIAL IN A LOW NEUTRON FLUX

G. Kleist, H. Schiffers, H. Schuster

Institut für Reaktorwerkstoffe, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Postfach 1913, Jülich

Irradiation testing of the graphitic matrix material A3-3 has been extended to irradiation creep in a HTR relevant neutron flux at temperatures in excess of 900 °C. The A3-3 matrix, manufactured by NUKEM GmbH, Hanau, is used as the structural material for the spherical fuel elements of pebble bed High Temperature Reactors (AVR, THTR). The test results furnish evidence of a dose rate effect on the radiation creep rate (the steady state creep coefficient) at the high irradiation temperatures involved: the lower the fast neutron flux the higher the steady state creep coefficient in the flux range 2 to $6 \times 10^{13} \text{ n.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (DNE). A closer inspection of the free Wigner shrinkage of the unstressed reference samples shows the flux effect to be evident also in this respect. At constant irradiation temperature the shrinkage dose rate is faster for the lower flux level. The coefficient of thermal expansion and Young's modulus decrease with the accumulated tensile creep strain as compared with the reference values of unstressed companion samples. No effect of creep strain on the electrical resistivity of the A3-3 matrix can be substantiated.

Neutron irradiation, graphite, matrix material, irradiation creep, creep coefficient, damage flux effect, Wigner shrinkage, creep strain, coefficient of thermal expansion, Young's modulus

1. Introduction

Most irradiation creep experiments were carried out with reactor graphites (1), (2), (3) so far. Only a few results for the A3-3 matrix have been available from restrained shrinkage experiments (4). The work presented in this paper studies the irradiation creep behaviour in tension over a temperature range of 900 to 1350 °C. The experiment was conducted in the hollow spine of a prismatic driver fuel element of the former OECD High Temperature Reactor "Dragon" at Winfrith (England) for 240 full power days resulting in a maximum fast neutron dose of $1.28 \times 10^{21} \text{ n.cm}^{-2}$ (DNE).

2. Experimental

2.1 Irradiation Details

The creep experiment with A3-3 matrix was part of a simultaneous irradiation of six creep assemblies with different graphite grades in the six driver fuel elements of a D5-cluster in the Dragon Reactor core. The actual experiment with A3-3 matrix consisted of a string of 27 dumbbell shaped creep specimens with an active creep length of 28 mm each and with one unstressed companion specimen each which was allowed to shrink freely.

The upper end of the string of specimens was screwed into the upper end plug of the fuel rod. The lower end of the specimens was attached to stainless steel bellows which were fixed to the lower reflector end piece of the fuel tube. The bellows which were leak tested and calibrated before assembly were filled with helium at 1 atm pressure at room temperature. In the reactor coolant helium with a mean pressure of 20.2 atm and with a temperature of about 330 °C at the bellows position the bellows exerted a mean stress during irradiation of 6.0 MPa on the creep specimens of 7 mm diameter of the gauge length. Length changes of the graphite components (graphite fuel tube, sample column) during irradiation and a spring rate effect on the bellows altered the effective pull. The calculation of the quoted mean stress value may be wrong by $\pm 5\%$.

The irradiation data were transmitted by the Dragon Project (5). Fig. 1 shows the mean axial temperature and fast neutron fluence profiles. The temperature curve is deduced from the analogous profiles for the start and end of each of the four irradiation cycles. The temperatures were calculated with a qualified computer code for the appropriate core working conditions. Because of the fuel burn up there was a continuous temperature change within each cycle. Temperature steps occurred at the restarts of irradiation due to refuelling and rearrangements in other core positions. Thus, deviations from the average temperature for each pair of specimens up to ± 140 °C possibly occurred. The axial fast neutron fluence profile at the experimental core position (Fig. 1) may be in error by some $\pm 10\%$. The inaccuracy is typical for this type of experiments, it affects the creep coefficients but does not invalidate the observed dose rate effect.

2.2 Material and Specimens

The A3-3 matrix consists of 72 % (weight) natural graphite, 18 % well graphitized petroleum coke graphite and 10 % binder coke (heat treatment temperature: 1800 °C). The 27 creep and 27 unstressed reference specimens were machined from compact A3-3 matrix spheres, each creep specimen from one sphere whereas the reference specimens were taken in secs of nine from three spheres only. Table 1 quotes some mean pre-irradiation properties of A3-3 matrix measured on the reference samples, with the exception of CTE which is drawn from the manufacturer's characterization of the production lot which is rather homogeneous.

Table 1 - Some pre-irradiation data for A3-3 (⊥ to grain)

Density/g.cm ⁻³ :	1.70
Young's modulus/GPa:	10.37
Electrical resistivity/10 ⁻⁵ Ohm.m:	1.58
CTE (20 - 500 °C)/10 ⁻⁶ K ⁻¹ :	3.07

Fig. 6 shows the geometry of the creep specimens and the reference samples.

3. Results

According to the continuous axial temperature and flux variations along the sample column (Fig. 1) an analogous variation of relative dimensional change of both creep and reference samples resulted as shown in Fig. 2. The uppermost curve represents the creep strain which is the difference of the two lower ones. Polynomial least square fits have been applied and allow a rather good interpolation of some missing measurement points. A maximum creep strain of 1.4 % is obtained for the hottest sample (1350 °C) within the relative short fluence interval of $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ (DNE).

Fig. 3 shows the steady state creep coefficients evaluated from Fig. 2, as a function of irradiation temperature (dots). In addition, some results from restrained shrinkage creep experiments (4) are quoted (crossed points). The two straight lines define the borders of the so-called Petten band of measured creep coefficients for a variety of reactor graphites (restrained shrinkage experiments, (4)). The figures added to some measurement points indicate the fast dose rate (flux) values of the corresponding irradiation positions. A few points are characterized by horizontal bars showing the above mentioned temperature variations at the sample. As a result, higher creep coefficients are measured in low flux positions at constant mean irradiation temperature, in agreement with the systematic pattern reported by Veringa and Blackstone (1) (6). According to these authors, the flux effect was found to be most pronounced at high temperatures in a flux range below $1 \times 10^{14} \text{ n.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

A closer inspection of the Wigner shrinkage data (Fig. 2) which are the basis for the evaluation of the creep coefficients, furnish evidence of a fast neutron flux effect even on the free dimensional change. Fig. 4 shows the Wigner shrinkage as a function of fast neutron fluence which is, in this experiment, proportional to the fast neutron flux, since all specimens were irradiated for the same period of time. Mean irradiation temperatures are indicated for some points. As indicated by the straight lines originating from the origin - these lines may be interpreted as the starting branches of isothermal shrinkage curves (7) - a pattern clearly emerges which strongly shows the fast neutron flux effect on Wigner shrinkage: a higher shrinkage rate at a lower flux level at these high irradiation temperatures. Similar but less pronounced findings were reported for A3-3 matrix irradiated in the higher flux range of the HFR Petten with less flux variation (8) (9). Apparently, it is the enhanced Wigner shrinkage at low flux which is responsible for the flux effect on the creep coefficient (Fig. 3). Creep coefficients are generally evaluated on the assumption that stressed graphite or graphitic material would principally exhibit the same Wigner shrinkage as comparison material irradiated under the same conditions and that creep strain is superposed to it. This basic assumption cannot be confirmed in this experiment which is performed in a HTR relevant neutron flux at rather high temperatures.

Since a higher Wigner shrinkage dose rate at lower neutron flux is accompanied by an enhanced creep coefficient, in an irradiated matrix structure, an increased build up rate of internal stresses due to shrinkage would partly be counterbalanced by a more effective creep relaxation.

Fig. 5 shows the decrease of the coefficient of thermal expansion, $\alpha(\epsilon)$, with creep strain as compared with the corresponding property $\alpha(\epsilon)$ of the unstressed samples. The relative decrease is significant on the 95 % confidence level. The dashed line starting

from the zero point is a reasonable alternative to the regression line. This is a further confirmation of creep induced CTE-changes (2) (10). In addition, it was observed that Young's modulus of the creep specimens decreased by about 5 %, as compared with the reference samples. But due to appreciable scatter in the measurement values, the regression of Young's modulus change on creep strain was insignificant on the 95. % confidence level. No effect of creep strain on the electrical resistivity could be substantiated.

4. References

- (1) H. J. Veringa, R. Blackstone, Carbon 14, p. 279, 1976
- (2) G. Jouquet, M. Masson, R. Schill, G. Kleist, D. F. Leushacke, H. Schuster, High Temperature - High Pressure 9, p. 151, 1977
- (3) G. Kleist, M. F. O'Connor, M. R. Cundy, 3. Internationale Kohlenstofftagung Carbon 80, Paper to be presented, Baden-Baden, 1980
- (4) G. Jouquet, G. Kleist, H. Veringa, J. Nucl. Mater. 65, pp. 86 - 95, 1977
- (5) Internal documents, OECD High Temperature Reactor Project "Dragon", Winfrith, England, 1972 - 1975
- (6) H. Veringa, 4. Internationale Kohlenstofftagung - Carbon '76, Preprints, p. 322, Baden-Baden, 1976
- (7) W. Delle, L. Binkele, G. Kleist, W. Rind, H. A. Schulze, R.-E. Schulze, Jahrestagung Kerntechnik '80, Tagungsband, pp. 594 - 97, Berlin, März 1980
- (8) H. A. Schulze, R.-E. Schulze, W. Delle, A. Naoumidis, J. Nucl. Mater. 71, p. 171, 1977
- (9) R.-E. Schulze, H. A. Schulze, W. Delle, 5th Int. Conf. on Carbon and Graphite, Proceedings Vol. II, p. 904 - 917, London 1978
- (10) C. R. Kennedy and W. P. Eatherly, 14th Biennial Conf. on Carbon, Extended Abstracts, p. 453, The Pennsylvania State University, Pa, June 1979

Acknowledgement

The authors are grateful for the measurements performed for this paper in different laboratories in the KFA, especially to H. J. Kunitz, P. Werry, W. Brodmühler, and for the assistance during the evaluation to J. Mönch and R. Zimmermann, altogether from the Department of Reactor Materials. This work was started in cooperation with the former OECD High Temperature Reactor Project "Dragon". The authors are thankful to the former Dragon Project team and they are very indebted to M. R. Everett and Dr. L. W. Graham for their continuous support of the irradiation experiment.

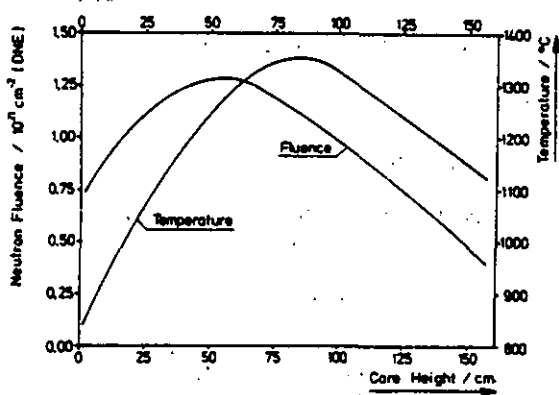


Fig. 1: Neutron fluence and mean irradiation temperature along creep sample column inside the fuel rod

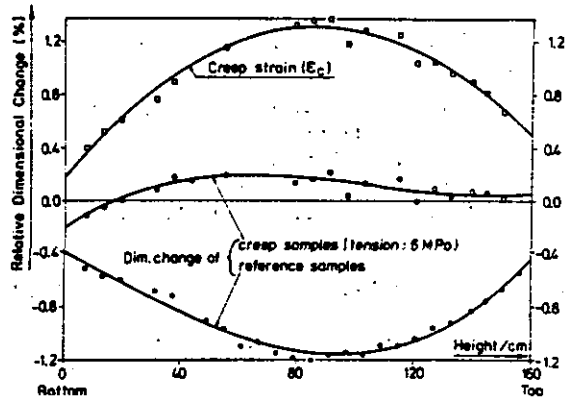


Fig. 2: Dimensional change of A3-3 matrix samples along a column inside a fuel element and fitting curves

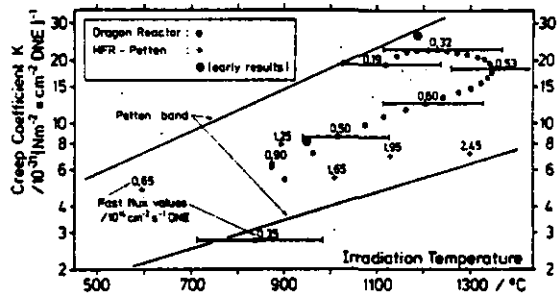


Fig. 3: Irradiation creep coefficients for the A3-3 standard matrix

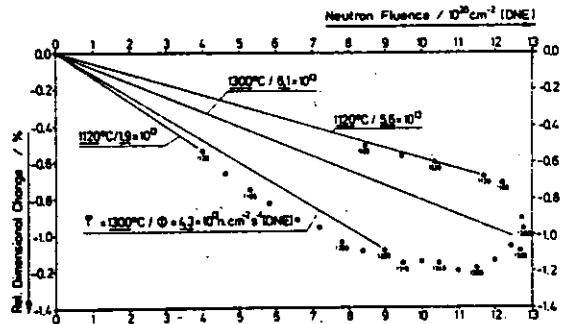


Fig. 4: The irradiation induced Wigner shrinkage of A3-3 matrix in a field of low fast neutron flux at mean irradiation temperatures in excess of 900 °C

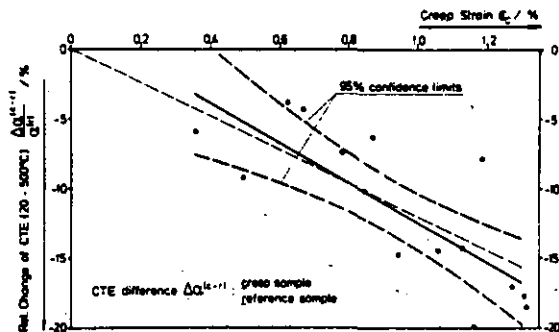


Fig. 5: The CTE of A3-3 matrix decreases with tensile creep strain

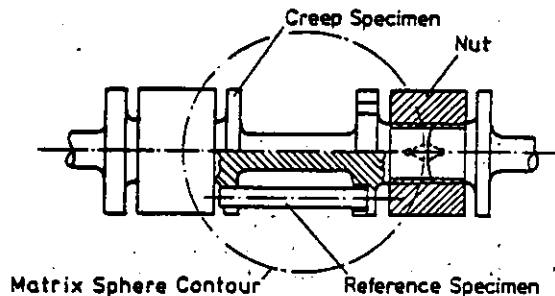


Fig. 6: A3-3 creep and reference specimens as part of the sample column in a fuel rod of the Dragon Reactor core

FRG/US - ZUSAMMENARBEIT BEI DER CHARAKTERISIERUNG VON REAKTORGRAPHITEN

M. F. O'Connor **, G. B. Engle **, L. A. Beavan **, R. D. Burnette **,
W. P. Eatherly ***, M. R. Cundy ****

- * Kernforschungsanlage Jülich, 5170 Jülich, FRG
- ** General Atomic Company, San Diego, USA
- *** Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, USA
- **** Joint Research Centre, Petten, the Netherlands
- * jetzige Adresse: SIGRI Elektrographit GmbH, 8901 Meitingen, FRG

FRG/US - COOPERATION ON THE CHARACTERIZATION OF REACTOR GRAPHITES

Although different high temperature reactor concepts are being followed in the Federal Republic of Germany and the United States, it has been possible to cooperate in the field of the characterization of reactor graphites. Initial results from joint projects to study irradiation-induced creep and oxidation are discussed. It is hoped that strength investigations presently being conducted will lead to a joint definition of criteria for support column selection.

Reactor graphite, irradiation-induced creep, oxidation.

Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland und in den Vereinigten Staaten werden unterschiedliche Hochtemperaturreaktorkonzepte verfolgt. Während sich das US-Programm auf den von GAC entwickelten Reaktortyp mit blockförmigen Brennelementen konzentriert, wird in Deutschland das Kugelhaufenprinzip mit OTTO-Durchlauf (once through then out) verfolgt. Trotz der unterschiedlichen Zielsetzungen ist eine Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Graphitcharakterisierung möglich und hat bereits zu einer besseren Ausnutzung der verfügbaren Kapazitäten und zur Reduzierung der Kosten der nationalen Programme geführt. Die Bestrahlung von deutschen Reaktorgraphiten im amerikanischen Höchstflußreaktor HFIR Oak Ridge, die die Auswahl eines Referenzgraphites für den Reflektor des Kugelhaufenreaktors ermöglicht hat, wird in dieser Konferenz gesondert behandelt (1). Ziel dieses Beitrages ist die Darstellung der auf folgenden anderen Gebieten erzielten Ergebnisse:

- Kriechverhalten der Graphitsorte H451
- Korrosionsverhalten von Graphiten, die für die Tragkonstruktion geeignet sind
- Festigkeitskriterien für Tragsäulengraphite.

Kriechverhalten der Graphitsorte H451

Da die Graphitsorte H451 der Firma Great Lakes Carbon Corporation möglicherweise als Komponentenmaterial für die Brennelement- und Reflektorböcke des Blockreaktors verwendet werden soll, mußte das Bestrahlungsverhalten untersucht werden. Ergänzend zu den in USA laufenden Untersuchungen (2, 3) wird im HFR Petten im Rahmen der Zusammenarbeit das Kriechverhalten bei 850°C studiert. Eine vorbestrahlte Probe (4) wurde in einem kontinuierlichen Zugkriechversuch einer zusätzlichen Neutronendosis von $1,2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ EDN ausgesetzt, so daß die Gesamtdosis $3,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ EDN betrug. Die errechneten Kriechkonstanten (siehe Abb. 1) für den zweiten Teil des Experiments, das bei einer Neutronenflußdichte von ca. $2,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und Probenlast von 6 MPa durchgeführt wurde, bestätigen nicht den im ersten Teil der Bestrahlung beobachteten Flußeffect (4). In Abb. 1 ist die Erholung des Transientenkriechens nach der Lastreduzierung bei einer Fluenz von $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ EDN deutlich zu erkennen.

Das Experiment lieferte auch wichtige Erkenntnisse über die Abhängigkeit des Wärmeausdehnungskoeffizienten sowie des Elastizitätsmodulus von der Kriechdehnung (siehe Abb. 2 und 3). Die Reduzierung des Wärmeausdehnungskoeffizienten bestätigt eher die Ergebnisse von Brocklehurst und Brown (5) als die von Kennedy et al (4), die auf eine weniger deutliche Abhängigkeit dieser Eigenschaft bei der Sorte H451 hindeuten. Eine signifikante Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Kriechdehnung wurde nicht gefunden.

Korrosionsuntersuchungen

Im Gegensatz zum Reflektorbereich stimmen für Block- und Kugelhaufenreaktoren die Betriebsbedingungen im Bereich der Tragkonstruktion nahezu überein. Mögliche Werkstoffe für die Tragblöcke sind in USA die gesenkgepreßte Graphitsorte PGX (Union Carbide) und in BRD die vibrationsgeformte Graphitsorte ASR-1RG (SIGRI). Zwei isostatisch gepreßte Graphitsorten, 2020 (Stackpole Carbon Company) bzw. V483T (Ringsdorff-Werke) dürften sich als Werkstoff für Tragsäulen eignen. Festigkeit und der für die Korrosion wichtige Aschegehalt der Graphitsorten sind Tabelle 1 zu entnehmen (Messung GAC). Korrosionsuntersuchungen (siehe Abb. 3) zeigen, daß das Oxidationsverhalten beider Tragsäulengraphite sehr ähnlich ist. Wie erwartet waren die gemessenen Korrosionsraten für die poröseren Graphitsorten ASR-1RG und PGX viel höher, wobei die Unterschiede zwischen den Sorten auf verschiedene Konzentration an Verunreinigung (besonders Fe) zurückzuführen sind.

Festigkeitskriterien für Tragsäulengraphite

GAC und SIGRI bestimmen in parallelen Programmen mittlere Festigkeit und Festigkeitsschwankungen der für Tragsäulen bestimmten Graphitsorten. Die Ergebnisse, die ab Mitte 1980 vorliegen werden, sind die Basis für eine gemeinsame Festlegung der Festigkeitskriterien für als Tragsäulen verwendete Graphitsorten.

Schrifttum

1. M. F. O'Connor, G. Haag, W. P. Eatherly, C. R. Kennedy, siehe diese Konferenz
2. G. B. Engle, 5th London Int. Carbon and Graphit Conf. 2, 545 (1978)
3. C. R. Kennedy, W. H. Cook, W. P. Eatherly, 13th Biennial Carbon Conf., 342 (1977)
4. H. J. Veringa, M. R. Cundy, 13th Biennial Carbon Conf., 344 (1977)
5. J. E. Brocklehurst, R. G. Brown, Carbon 7, 487 (1969)

Die Arbeiten, über die berichtet wird, sind zum Teil im Rahmen des Projektes 'HTR-Brennstoffkreislauf' durchgeführt worden, an dem die Partner GHT Gesellschaft für Hochtemperaturreaktor-Technik mbH, Hochtemperaturreaktor-Brennelement GmbH, Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, NUKEM GmbH und SIGRI Elektrographit GmbH/Ringsdorffwerke GmbH beteiligt sind und das vom BMFT und vom Land Nordrhein-Westfalen gefördert wird.

EIGENSCHAFT	GRAPHITSORTE							
	ASR-1RG		PGX		V483T		2020	
	Axial	Radial	Axial	Radial	Axial	Radial	Axial	Radial
Zugfestigkeit (N/mm ²)	9,6	10,0	9,7	9,7	17,7	18,7	20,8	21,9
Druckfestigkeit (N/mm ²)	34,6	35,0	38,6	37,3	54,1	54,5	63,8	66,7
Verunreinigungen (ppm)								
Asche	1600	—	4500	—	970	—	1700	—
Fe	3	—	1500	—	3	—	50	—

Tabelle 1: Festigkeiten und Aschegehalt bei verschiedenen amerikanischen und deutschen Reaktorgraphiten

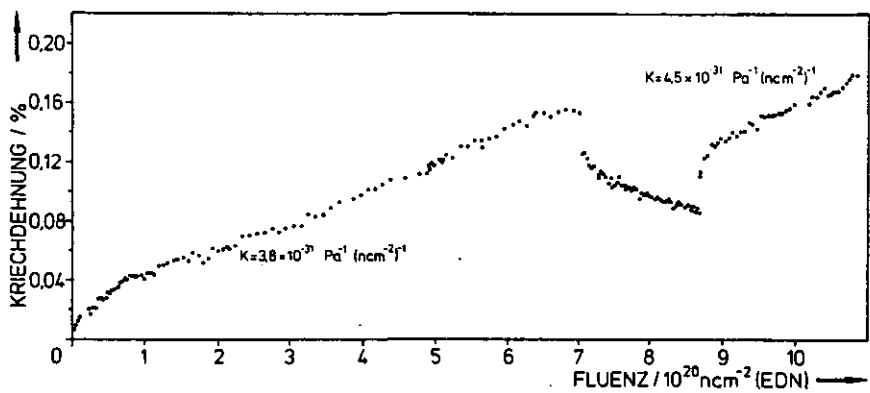


Abb. 1: Kriechdehnung von H451 bei 850°C im Zugversuch mit einer Last von 6 MPa

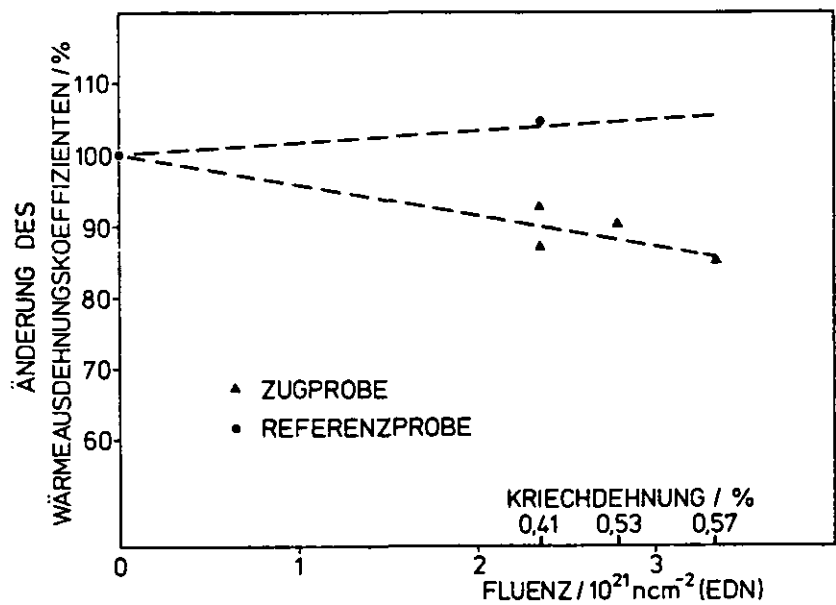


Abb. 2:
Änderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten von H451 im Zugkriechversuch bei 850°C

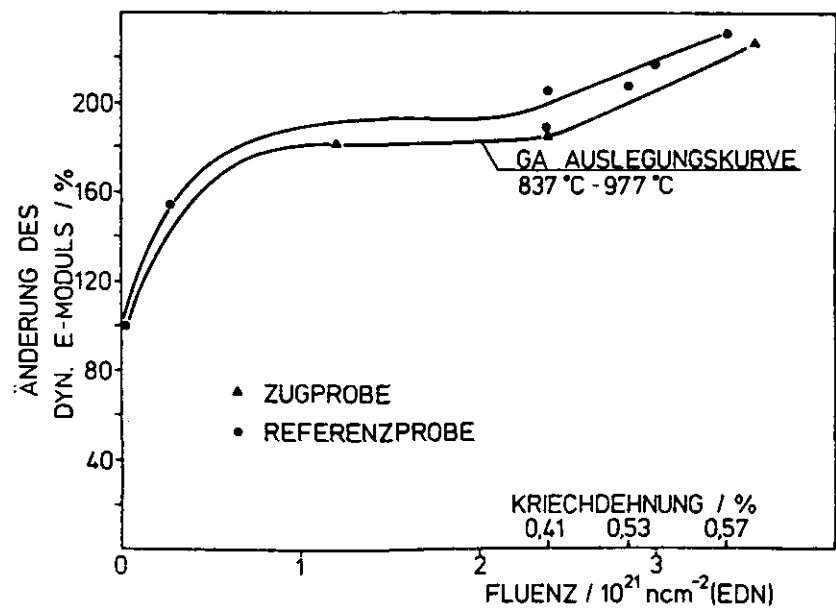


Abb. 3:
Änderung des Elastizitätsmoduls von H451 im Zugkriechversuch bei 850°C

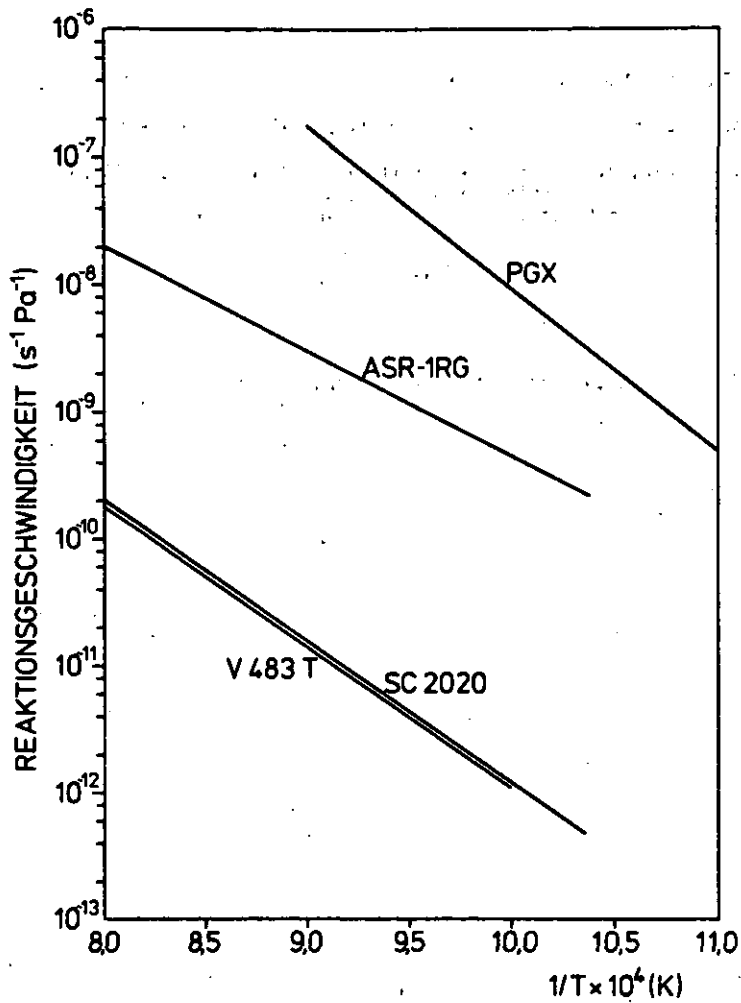


Abb. 4: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen amerikanischen und deutschen Reaktorgraphiten
(He: 0,1 MPa, H₂: 1000 Pa, H₂O: 100 la;
Durchströmungsgeschwindigkeit: 1 - 10 l/min)

CHANGES IN THE MACROPOROSITY OF NUCLEAR REACTOR GRAPHITE CAUSED BY OXYGEN CORROSION

ÄNDERUNG DER MAKROPOROSITÄT VON REAKTORGRAFIT DURCH O₂-KORROSION

W. Katscher, W. Delle*, H.-K. Hinssen, R. Moormann, E. Wallura*

Kernforschungsanlage Jülich GmbH
Institut für Nukleare Sicherheitsforschung

*Institut für Reaktorwerkstoffe

Postfach 1913

D-5170 Jülich

Abstract

The paper deals with macroporosity changes in a graphite for a nuclear high temperature reactor, which was corroded by oxygen in the in-pore diffusion controlled regime. The macroporosity was measured by means of the quantitative image analysis. The results show a strong temperature dependence of the porosity profiles but no significant influence of the oxygen partial pressure. It was found, that the porosity gradient near the surface, at which corrosion takes place, is less than in the steepest part of the porosity profile. The depth of corrosion attack remains small at temperatures above 800°C compared with characteristic dimensions of graphitic reactor components.

Kurzfassung

Es werden Änderungen in der Makroporosität von Hochtemperaturreaktorgrafit erläutert, der im Porendiffusionsbereich in sauerstoffhaltiger Atmosphäre korrodiert wurde. Die Makroporosität wurde mit Hilfe der quantitativen Bildanalyse gemessen. Die Ergebnisse zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit der Porositätsprofile, jedoch keinen wesentlichen Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks. Der Porositätsgradient ist in der Nähe der korrodierten Oberfläche geringer als im steilsten Teil des Porositätsprofils. Die Tiefe des Korrosionsangriffs ist bei Temperaturen oberhalb 800°C klein im Vergleich zu charakteristischen Abmessungen grafitischer Reaktorkomponenten.

High temperature reactor, graphite, corrosion, oxidation, porosity.

1. Introduction

In connection with the development of High Temperature Reactors (HTR) for nuclear process heat production, an experimental programme on the interaction between oxygen and primary circuit graphites is in progress, the main purpose of which is the provision of data on the reaction kinetics as a basis for air ingress accident analyses. Another purpose of the experiments, which are carried out in the in-pore diffusion controlled regime, is the provision of data on the extent of material property changes caused by the corrosion and one of the indicators which can be measured properly being the change of macroporosity. This paper deals with the prediction and measurement of porosity profiles in an oxygen corroded pitch coke graphite.

2. Experimental

The method of the corrosion experiments shall only be described briefly, since it has been published already. In a closed loop operating at a pressure near ambient, graphite samples as shown in Fig. 1a were stacked to form a tube, which was heated electrically to a desired temperature by using the self-resistance of the graphite. Helium with an oxygen content, in our case ranging from 0.5 to 10 v/o, was pumped through the column at a flowrate, which guaranteed that the oxygen concentration between inlet and outlet of the test section at a given time differed by less than 5%. During a run, the unpurified gas was circulated through the loop, until the oxygen concentration reached a pre-selected lower value. Then the circuit was purged with clean helium and filled for the next run. This was repeated until the rate of oxygen consumption was the same in successive operations indicating that the equilibrium corrosion profiles in the hottest specimens had been established.

Subsequently these samples were removed from the test loop and 20 mm long pieces were cut from the central region (Fig. 1a) and embedded in synthetic resin. The samples were ground from the outer surface to form a plateau, the centreline of which just reached the bore, as shown in Fig. 1b. At this surface the macroporosity was measured as a function of the distance from the centreline in a tangential direction by means of the quantitative image analysis, CLASSIMAT /2/, which includes all pores with diameters larger than 1 µm. The basic components of the equipment are a microscope, a monitor for visual localization of the details to be investigated, a television camera and a device for selection and carrying out of the measuring programme as well as data processing.

As the measurements are carried out under direct illumination, the highly reflective carbon appears bright and the pores can be seen as comparatively dark spots. By means of the monitor and a corresponding control of the electronics all measurable pores can be shown white. The marked details are then identified and measured by the image analyser.

It is obvious that this method, if it shall provide reliable data, requires a minimum size of the surface area to be examined with a width which in our case should not be less than 100 μm . But as there was a desire for much smaller steps in the radial direction for a proper porosity profiling especially in the vicinity of the corroded surface, the preparation technique mentioned above was chosen. This, starting the porosity measurement from the centreline of the ground plateau, gives small radial steps especially in the region of interest as shown in Fig. 1b.

In our case, keeping the field breadth constant at 450 μm , the step length for the first 10 steps from the centreline was 100 μm , following by increments of 500 μm (Fig. 1c).

Before presenting the results of the measurement, some theoretical aspects of the formation of porosity profiles shall be discussed.

3. Calculation of porosity profile

Under in-pore-diffusion controlled conditions, the overall reaction rate and the corrosion profile are influenced by the local chemical reactivity and by the diffusion process in the pore system of the graphite. Both, local reactivity and local effective diffusion coefficient, are burn-off dependent: at lower burn-offs, the active surface area (ASA), which is proportional to the chemical reactivity, and the accessible pore volume increase with burn-off because blind pores are opened and accessible pores are enlarged by the gasification process. However, at high burn-offs, the internal surface decreases, as pore walls are removed. This means, that the effective diffusion coefficient will monotonically increase with burn-off, but the ASA vs. burn-off curve will go through a maximum.

Literature [3,4,5] provides only few data on the burn-off dependence of the chemical reactivity or of the effective diffusion coefficient, so calculations of porosity profiles are as yet based on assumptions. Thus the results can only be taken as qualitative figures, which, however, are quite useful for the understanding and interpretation of experimental results.

To explain the shape and temperature dependence of porosity profiles, calculations were made for the corrosion of graphite tubes corroded in a He/O_2 mixture with 1 v/o O_2 at a total pressure of 1.5 bar for three different temperatures. Taking the data of [25], it was assumed, that the ASA vs. burn-off curve reaches a maximum - five times the value for the uncorroded material - at 30% burn-off. Further, extrapolating data in a regime up to 20% burn-off, a parabolic dependence of the effective diffusion coefficient on burn-off was taken into account. A Hinshelwood-Langmuir-like dependence of the reaction rate on oxygen partial pressure was used based on experiments in this programme. Erosion at the surface was not taken into consideration.

As a result of the calculations, Fig. 2 shows fully established porosity profiles for graphite temperatures of 700, 800 and 900°C. A high temperature dependence of the depth of corrosion is apparent, which is strongly influenced by the fact, that the temperature dependence of the chemical reaction rate constant is much higher than that of the diffusion coefficient. Fig. 2 further shows that in the high burn-off region close to the corroded surface the porosity gradients are smaller. This region is characterized by a small ASA but a high effective diffusion coefficient. As a result, the reaction rate is low and only comparatively small concentration gradients of the oxygen occur.

4. Measured porosity profiles; discussion of the results

Porosity profiles were measured in graphite samples, which were corroded at different temperatures and different oxygen concentrations in the gas flow. The material examined was a polycrystalline graphite (V483T) from the Ringsdorff-Werke, containing a pitch coke filler and a pitch binder and manufactured by isostatic moulding. The temperature of final heat treatment was 2800°C.

The comparison of the porosity profiles of the samples corroded at 800°C with that corroded at 900°C in Fig. 3 shows clearly the strong temperature dependence discussed above. In contrast to that, changing the oxygen concentration has no significant influence on the shape of the porosity profile. This indicates that the oxygen partial pressure does not strongly influence the reaction order under these temperature and concentration conditions.

With the measuring technique described it was possible to measure the porosity close to the corroded surface in small steps. The results are shown in Fig. 4: it can be seen, that the porosity gradient near the surface is smaller than in the steepest part of the whole profile, although the effect is not as pronounced as in the calculations or as found by other authors in graphite samples corroded in water vapour /6/. In this context it should be mentioned that in our corrosion experiments an increase of the inner sample diameter up to approximately 10% was found, probably caused by erosion (the flowrate through the sample was 170 l/min at a gas temperature of approx. 200°C), so that part of the porosity plateau will be missing.

A figure of special interest for the evaluation of the consequences of air ingress accidents is the depth of the corrosion attack. The measured porosity profiles show that the penetration depth at temperatures above 800°C is small compared with characteristic dimensions of graphitic reactor components. This was also found for the matrix material used in the fuel elements of the German pebble bed reactor, where similar porosity profiles were measured /7/.

An impression of the effects induced by corrosion on the graphite is shown in Fig. 5, which is a SEM micrograph of the examined surface of the sample corroded at 800°C in 10% oxygen. In Fig. 5a, (magnification x 15), the whole range of corrosion attack between the inner surface of the bore and the uncorroded region of the sample is represented. Fig. 5b-d show details of different regions (magnification x 400).

The structure shown in Fig. 5b is that of the region close to the corroded surface of the sample and is characterized by a very loose agglomeration of grains with few connecting filaments. Fig. 5c shows the material in the intermediate state with smaller pores and more connections between grains. Fig. 5d shows the material with no visible indication of corrosion attack.

The results presented are part of an investigation programme which includes a variety of graphitic materials and corrosion conditions and which will be continued.

References

- /1/ R. Moormann, J. Anhalt, P. Ashworth, H.K. Hinssen, W. Katscher:
Proc. 5th London Int. Carbon and Graphite Conf. 108 (1978)
- /2/ W. Delle, K. Koizlik, H. Hoven, H. Uhlenbruck, E. Wallura:
Proc. 5th London Int. Carbon and Graphite Conf. 41 (1978)
- /3/ R. Moormann, P. Ashworth:
Proc. 14th Bien. Conf. on Carbon, Pittsb. (PA) 143 (1979)
- /4/ H.D. Beyer, P. Hugo:
DRAGON Proj. Rep. 437 (1966)
- /5/ R.J. Tyler, H.J. Wouterlood, M.F.R. Mulcahy:
Carbon 14 271 (1976)
- /6/ G.H. Helsby, M.R. Everett:
DRAGON Proj. Rep. 566 (1968)
- /7/ W. Delle, H. Hoven, W. Katscher, R. Moormann:
Conf. on Strength and Structure in Carbons and Graphites; Bath (1978)

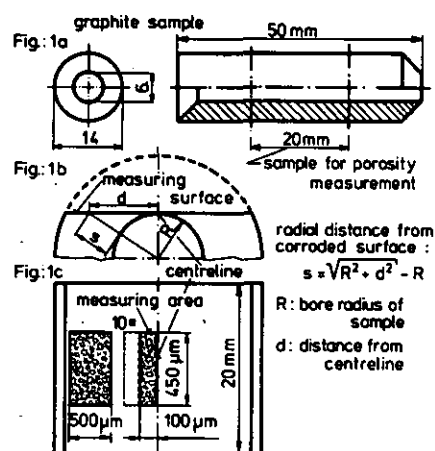


Figure 1. Graphite sample, preparation for porosity measurement

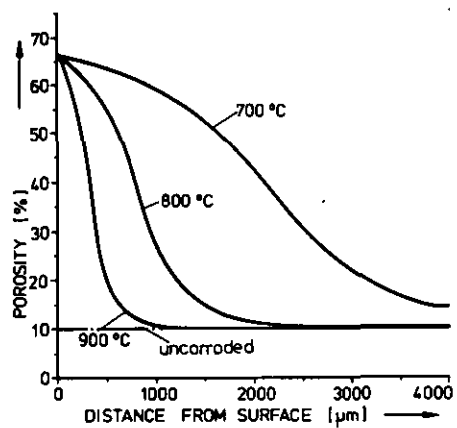


Figure 2. Calculated porosity profiles for different temperatures

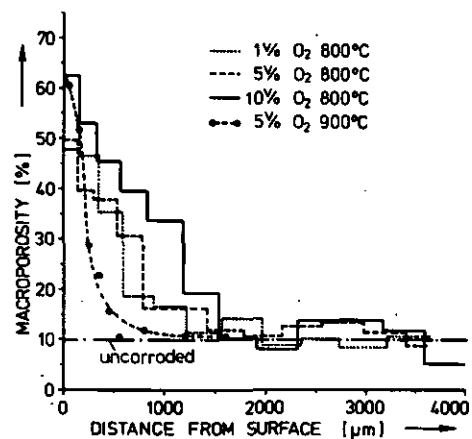


Figure 3. Measured porosity profiles

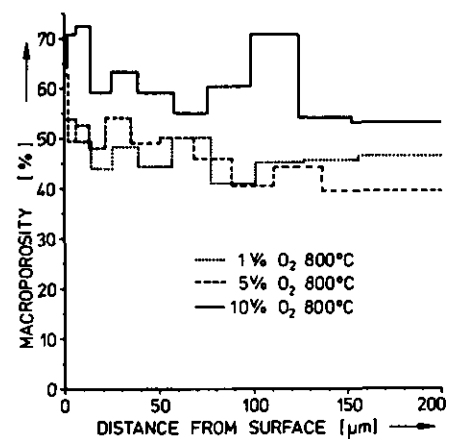


Figure 4. Measured porosity near the surface of the samples

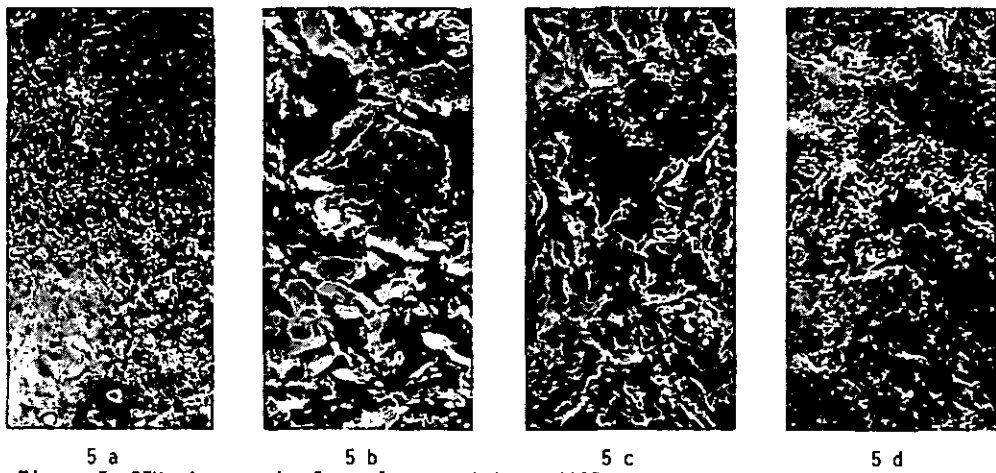


Figure 5. SEM micrograph of sample corroded at 800°C
Fig. 5 a magnification 15x, Fig. 5 b - d magnification 400x

EINFLUSS VON KERB- UND PROBENGOMETRIE AUF DAS VERFORMUNGSVERHALTEN SOWIE DIE BRUCHMECHANISCHEN KENNWERTE EINES REAKTORGRAPHITS

F.E. Buresch

Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Postfach 1913, D-5170 Jülich-1

T.H. Müller

Technische Hochschule Darmstadt, Hochschulstraße 1, D-6100 Darmstadt

Für Struktureinbauten im Core eines Hochtemperatur-Reaktors (z.B. Reflektor) ist der Reaktorgraphit ASR-2E der Fa. Sigri-Elektrographit vorgesehen. Für diesen Werkstoff können im Sinne der Rißbruchmechanik keine echten bruchmechanischen Kennwerte, welche in gewissen Grenzen unabhängig von der Form und den Abmessungen der Proben sind, angegeben werden /1-2/. Die Abhängigkeit der bruchmechanischen Kennwerte von geometrischen Größen ist die Folge einer Weitbereichs-Mikrorißplastizierung. In dieser Arbeit wird durch Variation des Rundungsradius gekerbter bruchmechanischer Biegeproben der Grad der Mikrorißplastizierung gezielt verändert. Es ergibt sich, daß die Bruchenergie rate bei runden Kerben annähernd von den Probenabmessungen unabhängig ist, wenn der Restquerschnitt einer Biegeprobe durch Mikrobruch in Form eines "plastischen Gelenks" plastiziert ist. Die Mikrorißplastizierung wird mit Hilfe spannungsoptischer Isochromatenbilder aufgezeigt.

Structure installations of a HTR reactor core (e.g. reflector) are planned to be performed by reactor graphite ASR-2E from Sigri-Elektrographit. For that kind of material, no realistic values of fracture-mechanics (sharp cracks) can be stated which, in certain boundaries, are independent from form and size of the specimen /1-2/. The dependence of those values from geometrical dimensions is a consequence of a remote micro-crack plasticity. This study shows in how far the degree of micro-crack plasticity is especially varied by varying the notch root radius of fracture mechanical bent specimens. It turns out that the energy release rate is closely independent from the specimen dimensions for the case that the unnotched cross section of a bent specimen is full plasticized by micro-cracking in form of a "plastic hinge". Micro-crack plasticity is demonstrated by means of isochromatic patterns of birefringent coatings.

1. Einleitung

In heterogenen, anisotropen Werkstoffen, wie z.B. grobkörnigem Reaktorgraphit, wächst ein Riß makroskopisch gesehen mit einer mittleren Geschwindigkeit, welche durch den Spannungsintensitätsfaktor K_I , das Umgebungsmedium und die Temperatur gekennzeichnet ist. Im Mikrobereich erfolgt der Rißfortschritt jedoch in diskreten Schritten. Die mikroskopische diskontinuierliche Rißverlängerung ist bedingt durch die Aktivierung potentieller Mikrorißkeime, ihrem Wachsen bis zu metastabilen Haltepunkten und der Koagulation von günstig im Bereich des Ligaments innerhalb der Prozeßzone gelegenen Mikrorissen mit dem Makroriß. Ein diskreter Rißfortschritt durch Koagulation erfolgt bei kritischen Werte der Mikrorißdichte /3/. Eine kritische Mikrorißdichte bedingt einen kritischen Wert der Nachgiebigkeit, der unter der Annahme eines homogenen Materialverhaltens als eine Veränderung des effektiven E-Moduls angesehen werden kann. Bei dieser Betrachtungsweise entspricht die kritische Mikrorißdichte einer kritischen Verformungsenergie dichte /4/ des Materials in den Mikrobruch-Prozeßzone vor dem wachstumsfähigen Makroriß. Die Kriterien der kritischen Mikroriß- bzw. Verformungsenergie dichte beinhalten ein spezifisches Materialgesetz für den als homogenes und isotropes Kontinuum angesehenen Bereich der Prozeßzone.

Bei grobkörnigen Reaktorgraphiten kann deutlich zwischen einer Nah- und Weitbereichsmikrorißplastizierung unterschieden werden. Der durch die Verteilung der Spannungen und Dehnungen bedingte Plastizierungsgrad wird durch die Form und Abmessungen der Probe und Kerbe beeinflusst.

Für die Bewertung von Bauteilen werden "echte" Werkstoffkennwerte benötigt, welche definitionsgemäß im Bereich gewisser Grenzen unabhängig von Probenform und Abmessungen und damit auch vom Plastizierungsgrad sein müssen, damit eine Übertragbarkeit von an Proben ermittelten Kennwerten auf Bauteile anderer Geometrie und Abmessungen sinnvoll ist. Für den Reaktorgraphit ASR-2E weichen nicht nur die K-Werte, sondern auch die J-Werte von Proben mit scharfen Rissen von diesen Forderungen der Übertragbarkeit ab /1,2/. Die Einflußgrößen für diese Abweichungen werden mit Hilfe der Variation der Proben- und Kerbgeometrie aufgezeigt. Zur Interpretation der Ergebnisse werden spannungsoptische Untersuchungen mit Hilfe des Oberflächenschichtverfahrens herangezogen.

2. Versuchsdurchführung

Für den stranggepreßten Pechkoksgraphit ASR-2E der Fa. Sigri Elektrographit mit einer maximalen Korngröße von 1 mm werden folgende physikalischen Kenngrößen angegeben /1/:

Rohdichte	dyn. E-Modul	Zugfestigkeit	Biegefestigkeit
g/cm	GPa	MPa	MPa
1,76	10,2	12,8	22,6
	8,3	11,3	17,7

Die bruchmechanischen Kennwerte werden mit Hilfe ähnlicher 4-punktbelasteter Biegeproben, welche senkrecht (⊥) und parallel (||) zur Strangpreßrichtung entnommen wurden, ermittelt. Bei parallel entnommenen Proben verlaufen die Kerben senkrecht zum Korn und entsprechend bei den senkrecht entnommenen Proben mit der Kornorientierung.

Die Proben wurden hochkant gestellt, das Verhältnis von Höhe W zu Breite B betrug 2:1. Die Kerben wurden mit Hilfe von Sägeschnitten, Fingerfräsern oder durch das Aufschneiden von Bohrlöchern hergestellt. Bei gesägten bzw. gefrästen Proben wird die Kerbbreite dem doppelten Kerbrundungsradius 2ρ gleichgesetzt, weil der Einfluß der Form des Kerbgrundes auf bruchmechanische Kennwerte vernachlässigt werden kann [2].

Die bruchmechanischen Kennwerte für Mode-I-Lastung K_I , G_I und J_I werden nach den bekannten Verfahren aus Last-Rißöffnungs- (P-V) und Last-Durchbiegungs- (P-f) Diagrammen ermittelt. Zwischen der Durchbiegung f und der Rißöffnung V besteht bei konstanter Rißlänge eine lineare Beziehung $f = gV$. Dabei ist g eine Funktion der Rißlänge a gemäß [5]

$$g = \frac{(W-a)^2}{a}$$

Bei stabiler Rißverlängerung nimmt g deutlich ab. Die dadurch charakterisierte Abweichung der f-V-Kurven von der Anfangsgeraden bestimmen die Werte f_0 , V_0 und P_0 und damit K_{I0} bzw. J_{I0} für den Beginn stabilen Rißfortschritts.

In Ergänzung zu den bruchmechanischen Untersuchungen wurden spannungsoptische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden Proben mit den größten Abmessungen 20 x 40 x 250 mm³ mit spannungsoptischen Schichten beklebt.

3. Wirkungsweise des Oberflächenschichtverfahrens

Auf die Probenoberfläche wird ein spannungsoptisch aktives Material geklebt. Bei Belastung der Probe werden die Oberflächendehnungen auf das Beschichtungsmaterial übertragen. Mit den entsprechenden spannungsoptischen Apparaturen lassen sich in der Schicht die Linien gleicher Hauptdehnungsdifferenz (Isochromaten) und die Linien gleicher Hauptachsenrichtung (Isoklinen) sichtbar machen. Nach Entlastung der Probe liefert das in der Schicht verbleibende spannungsoptische Signal ein qualitatives Maß für die in der Probe erzeugten plastischen Zonen, bzw. für das gebildete Mikrorißfeld.

Auch bei einsinniger Belastung ist die Ausbildung von Mikrorißzonen zu erkennen. Dies geschieht, indem die Abweichungen der aktuellen Isochromaten- und Isoklinenform von der im elastischen Beanspruchungsfall zu erwartenden Form registriert wird.

Nur bei elastischem Materialverhalten sind die Dehnungen auf der Probenoberfläche und in der Beschichtung identisch. Bei Ausbildung von Mikrorissen sind die spannungsoptisch registrierten Dehnungen nur noch als integrale Werte der Oberflächendehnungen zu betrachten. Damit dient im Mikrorißbereich das Meßverfahren nicht zur quantitativen Verzerrungsbestimmung, sondern zur qualitativen Beurteilung der Mikrorißplastizierung.

4. Ergebnisse

K_{I0} - sowie die auf die Höchstlast bezogenen $K_{I\max}$ -Werte nehmen bei parallelen und senkrechten Proben für schmale Kerben ($2\rho = 0,5$ mm) für Kerbtiefen $0,1 \leq \frac{a}{W} \leq 0,6$ im Bereich von 1 bis 1,2 MPa m^{1/2} mm etwa 10 % ab. Der Abfall ist für $K_{I\max}$ stärker als für K_{I0} . Für größere Kerbrundungsradien im Bereich von $1 \leq \rho \leq 4$ mm sind die K-Werte im Rahmen der Meßgenauigkeit vom a/W-Verhältnis unabhängig.

Die K_{I0} - bzw. J_{I0} -Werte nehmen mit der Breite ähnlicher Proben im Bereich $4,5 \leq B \leq 20$ mm bei Kerbbreiten $2\rho = 0,5$ mm zu. Für Kerbbreiten 2ρ im Bereich $1 \leq \rho \leq 4$ mm sind sowohl die $G_I = K^2/E$ als auch die J-Werte im Rahmen der Meßgenauigkeit von der Probenbreite B im Bereich $4,5 \leq B \leq 20$ mm unabhängig. Die G_{I0} - und J_{I0} -Werte betragen hier für Parallel-Proben 100 bzw. 200 N m⁻¹ mit Abweichungen von ± 20 %. Für Senkrecht-Proben werden um etwa 30 % niedrigere Werte ermittelt.

Die spannungsoptischen Untersuchungen zeigen die durch die elastische und plastische Verformung bedingten Isochromaten. Sie bilden sich bei scharfen Kerben um den Kerbgrund etwa in Form einer zum Ligament (x-Achse) symmetrisch liegenden, jedoch verformten Acht aus. Das heißt bei scharfen Kerben durchlaufen alle Isochromaten die Kerbspitze; auf Grund der Biegung sind die elliptisch geformten Schleifen jedoch aus der y-Achse gedreht. Die Orte,

auf denen die Hauptdehnungsdifferenzen maximal sind, verändern sich vom elastischen Materialverhalten ausgehend bei zunehmender Plastizierung. Sie liegen in bezug auf den Kerbgrund in einem Winkelbereich $60^\circ \leq \phi \leq 80^\circ$ zur x-Achse. Mit zunehmendem Kerbrundungsradius nähert sich ϕ einem Winkel von 90° ; ebenso nimmt die Zahl der Isochromaten im Bereich des Restquerschnitts auf dem Ligament, bedingt durch Mikrorißplastizierung, zu (Abb. 1). Bei hohen Belastungen und runden Kerben bilden sich über dem Restquerschnitt Plastizierungen, wie nach Probenentlastung festgestellt wurde. Diese entsprechen qualitativ der Ausbildung eines plastischen Gelenks bei Metallen. Die Form des plastischen Gelenks ähnelt dem Verlauf der in Abb. 2 mit I gekennzeichneten Isochromate. Das gilt jedoch nicht für scharfe Kerben. Ein plastisches Gelenk wird bei Metallen beim vollplastischen Zustand beobachtet.

Die Lage der Hauptachsen ist, wie bereits erwähnt, lokal nicht konstant und unabhängig von der Belastung. Die Orientierung verändert sich z.B. in bezug auf eine um 60° gegen das Ligament geneigte Gerade sowohl mit Annäherung an den Kerbgrund als auch mit zunehmender Last. Diese Drehung ist die Folge der Mikrorißplastizierung, welche als bleibende Verformung nach Entlastung einer Probe spannungsoptisch sichtbar wird. Als Beispiel zeigt die folgende Tabelle die Änderung des Hauptachsenwinkels α gegen das Ligament bei zunehmender Belastung P. Der Meßpunkt liegt auf der 60° Geraden mit einem Abstand von ~ 10 mm vom Kerbgrund.

P [N]	49	98	147	196	245	294	343	392	441
α_{15}	78°	50°	36°	30°	25°	21°	19°	16°	15°

Die Mikrorißplastizierung bedingt außerdem eine Verschiebung der neutralen Achse mit zunehmender Last vom Kerbgrund weg.

5. Diskussion

Nach dem Energiedichtekriterium der Prozeßzone /4/ bricht Reaktorgraphit, wenn die normal zum Ligament einer Makrokerbe wirkende Kerbspannung im Bereich der Prozeßzone ρ_c den kritischen Wert der Kerbbruchspannung/Kohäsionsspannung σ_{mc} erreicht /4/. Der diskontinuierliche Rißfortschritt wird durch diesen Nahbereichsmikrobruch bei kritischen Werten der Mikrorißkonfiguration (Mikrorißdichte, -Länge und Orientierung) gesteuert. Dieser Mechanismus entspricht dem Dugdale-Barenblatt-Modell, nach dem die durch das J-Integral bezeichnete kritische Energiefreisetzungsrate proportional zu ρ_c ist.

$$J_{IC} \approx \frac{\sigma_{mc}^2}{E} \rho_c \quad (1)$$

Hierbei ist die Streckgrenze der Kerbbruchspannung und die plastische Zone der Prozeßzone gleichgesetzt. Die Kerbbruchspannung wird aus der graphischen Darstellung der Meßwerte von K als Funktion der Wurzel aus dem Kerbrundungsradius gemäß der auf Irwin /7/ zurückgehenden Zweiparameterdarstellung der Kerbbruchmechanik

$$K_{IC} = \frac{\sigma_{mc}}{2} \sqrt{\pi \rho_c} \quad (2)$$

ermittelt. Die Funktion $K_I = f(\sqrt{\rho})$ (Gl. (2)) ist bei überwiegend linearelastischem Werkstoffverhalten eine Gerade durch den Koordinaten-Nullpunkt. Der K_{IC} -Wert liegt auf einem Plateau für $\rho \leq \rho_c$, wie zahlreiche Messungen bei Keramiken mit Kleinbereichs-Mikrorißplastizierung zeigen /4/. Die Steigung der Geraden $K_I = f(\sqrt{\rho})$ ergibt den Wert für σ_{mc} .

Bei relativ kleinen Proben, bei denen die Mikrorißplastizierung den Restquerschnitt erfaßt, bzw. bei Werkstoffen mit Weitbereichsmikrorißplastizierung fällt die Steigung der Kurve ($K_I = f(\sqrt{\rho})$) gegenüber dem durch elastisches Werkstoffverhalten gekennzeichneten Verlauf deutlich ab. Unter der Voraussetzung, daß die Gl. (2) auch für elastisch-plastisches Werkstoffverhalten ihre Gültigkeit behält, ergeben die Messungen für den Reaktorgraphit ASR-2E für $\sigma_{mc} \geq 10$ MPa. Cords et al. /6/ errechneten mit Hilfe des Finite-Element-Verfahrens den gleichen Wert für die in einem "kritischen Volumens" maximal mögliche Spannung. Er liegt in der Größenordnung der Zugfestigkeit dieses Werkstoffs. Die Größe der Prozeßzone, d.h. des Bereichs, der durch Mikrorißplastizierung eine gegenüber dem umgebenden Material geringere Dichte hat, ist durch den "schärfsten" Kerbrundungsradius bei der höchstmöglichen Kerbspannung, d.h. σ_{mc} gegeben. Eine noch schärfere Kerbe führt zu keiner weiteren Erhöhung der Kerbbruchspannung. Wegen der Dichteabnahme des Materials in der Prozeßzone steht diese nach Entlastung unter einer Druckspannung /2/. Die Druckspannungen entstehen, da die Dichteabnahme bei Entlastung nicht vollständig rückgängig gemacht werden kann, die Mikrorisse sind also im wesentlichen irreversibel geöffnet. Das kritische Volumen, welches bei stabiler Rißerweiterung der Kerbbruchspannung σ_{mc} ausgesetzt ist, trägt bei der größten hier untersuchten Biegeprobe mit dem Querschnitt von

$B \cdot W = 2 \cdot 4 = 8 \text{ cm}^2 \cdot \rho_c^2 \cdot B = 1 \text{ cm}^3$. Aus dem Verlauf der Linien gleicher Differenz der Hauptdehnungen nach Entlastung (Abb. 1) ist der Wert für die Größe der Prozeßzone bei diesem Reaktorgraphit für einen parallel zur Strangpreßrichtung laufenden Riß mit $\rho_c \approx 4 \text{ mm}$ zu entnehmen. Dieser Wert ist mit den gemessenen Werten für σ_{mc} und K_{I0} gemäß Gl. (2) verträglich. Das plastische Versagen des Werkstoffs überwiegt gegenüber dem elastischen bei zunehmendem Krümmungsradius. Es bildet sich ein "plastisches Gelenk", wie Abb. 2 zeigt. Für $\rho > 1 \text{ mm}$ ist deswegen J_{I0} unabhängig von geometrischen Parametern und kann als echter Werkstoffkennwert angesehen werden.

Die Weitbereichs-Mikrorißplastizierung erzeugt im Bereich des Ligaments einen reduzierten E-Modul E_{eff} , welcher wegen $\sigma_{mc} \approx \sqrt{E_{eff}}$ Ursache der geringen Kerbbruchspannung ist /4/. Es wurde gezeigt, daß E_{eff} mit Hilfe gemessener Werte für die elastische und plastische Energiefreisetzungsraten G_{Ic} bzw. J_{plast} und dem E-Modul im Anlieferungszustand E_0 zu

$$E_{eff} = \frac{E_0}{1 + J_{pl}/G_{I0}} \quad (3)$$

ermittelt werden kann /8/. Für den Graphit ASR-2E liegt nach /2/ E_{eff} im Bereich von 0,5 ... 0,8 E_0 . σ_{mc} und E_{eff} beinhalten ein Materialgesetz, mit dem graphitische Strukturen berechnet werden können. Die Werte sind jedoch von der Belastungsgeschichte abhängig.

Herrn Prof. Dr. D. Gross, Technische Hochschule Darmstadt, danken wir für die Zustimmung zu den spannungsoptischen Untersuchungen.

Literatur:

- /1/ M. Rüdig, G. Kleist, H. Schuster, H. Nickel: Beurteilung des Festigkeitsverhaltens von Graphit mit Hilfe der Bruchmechanik. JÜL-1632, Dezember 1979.
- /2/ F.E. Buresch: Mechanische Untersuchungen an Reaktorgraphit AS-II-500. IRW-IB-27/76.
- /3/ V.S. Kusenko: Concentration Criterion of Volume Fracture in Solids; in: Fracture Mechanics and Technology, Proc. Int. Conf. Hong Kong, 1977, eds. G.C. Sih, C.C. Chow, Vol. 1, 383-404.
- /4/ F.E. Buresch: Fracture Toughness Testing of Alumina. Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials ASTM STP 678 S.W. Freiman, Ed., ASTM, 1979, pp. 151-165.
- /5/ F.E. Buresch: Über die Ermittlung des stabilen Rißfortschritts. Materialprüfung 18, 1976, 170-171.
- /6/ H. Cords, A. Djaloeis, G. Kleist, J. Mönch, B. Öfinger, R. Zimmermann: Ein Beitrag zum Thema: Bruchkriterien über Graphit. JÜL-1355, Oktober 1976.
- /7/ G.R. Irwin: Fracture. In: S. Flügge: Handbuch der Physik, Bd. VI, S. 551-590, Berlin 1958.
- /8/ F.E. Buresch: Über die Sicherheitsbewertung keramischer Werkstoffe und Komponenten bei großer Energiedissipation. JÜL-Report in Vorbereitung.

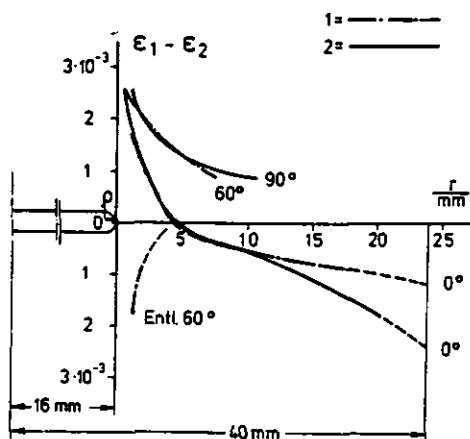
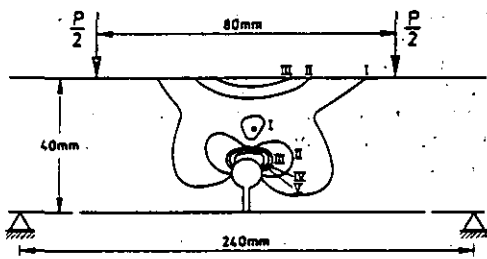


Abb. 1: Verteilung der Differenz der Hauptdehnungen vor einer Kerbe auf dem Ligament (0°) sowie den 60° und 90° Linien von 4-Punkt-Biegeproben (20 x 40 x 250 mm) während einer Belastung mit 392,4 N sowie nach Entlastung.

Werkstoff ASR-2E (AS2-F-500)
 Kerbtiefe 40 Z - notch depth
 Kerbradius - Probe 1: $\rho = 0,2 \text{ mm}$
 notch root radius Probe 2: $\rho = 4 \text{ mm}$
 Probenlage senkrecht zum Strang
 Kerb/Bruchrichtung parallel zum Strang
 Biegespannung
 (Gesamtquerschnitt) $\sigma_g = 2,94 \text{ MPa}$
 Biegespannung
 (Nettoquerschnitt) $\sigma_N = 8,17 \text{ MPa}$
 Spannungsintensität $K_I = 0,878 \text{ MPa m}^{1/2}$

Distribution of difference in principle strains ahead of the notch root on the ligament (0°) as well as 60° and 90° curves of 4 point bent specimens (20 x 40 x 250 mm) during load of 392.4 N and after unloading.



Linien gleicher Dehnungsdifferenz

$$\begin{aligned} \text{I } \epsilon_1 - \epsilon_2 &= 0.87 \cdot 10^{-3} \\ \text{II } \epsilon_1 - \epsilon_2 &= 1.74 \cdot 10^{-3} \\ \text{III } \epsilon_1 - \epsilon_2 &= 2.61 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Abb. 2: Spannungsoptische Isochromaten-Ordnungen für die Mikrobruchzone in Reaktor-graphit ASR-2E nach vollständiger Ausbildung von "generellem Mikrobruch" für $K_I \approx K_{I0}$ (stabiler Rißfortschritt) bei einer 4-Punkt-Biegeprobe.

Isochromatic patterns of birefringent coatings for the micro-crack zone in reactor graphite ASR-2E after "general micro cracking" (equivalent to general yielding in metals) for $K_I \approx K_{I0}$ (stable crack growth) at a 4 point bent specimen.

Curves of equal principle strain difference

$$\begin{aligned} \text{IV } \epsilon_1 - \epsilon_2 &= 3.48 \cdot 10^{-3} \\ \text{V } \epsilon_1 - \epsilon_2 &= 4.35 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

POSSIBILITIES AND LIMITATIONS IN POROSITY DETERMINATION ON GRAPHITE AND CARBON

W. Delle, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Postfach 1913, D-5170 Jülich

MÖGLICHKEITEN UND GRENZEN DER POROSITÄTSBESTIMMUNG AN GRAPHIT UND KOHLENSTOFF

Kurzfassung

Während der Herstellung von Graphit bilden sich Poren sehr unterschiedlicher Größe. Die Durchmesser reichen vom nm- bis zum mm-Bereich. Die Einteilung der Poren nach ihrem mittleren Durchmesser (diameter) bzw. Wandabstand d kann auf folgende Weise vorgenommen werden (1):

Mikroporen	$d \leq 2 \text{ nm}$
Mesoporen	$2 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$
Makroporen	$50 \text{ nm} \leq d$

Man unterscheidet zwischen offener und geschlossener Porosität. Die Summe aus beiden ist die Gesamtporosität.

Im folgenden wird in kurzer Form über eine Reihe von Meßverfahren berichtet, die zur Bestimmung der Porosität und der Porengrößenverteilung verwendet werden. Sie weisen alle gewisse Vorzüge, aber auch Nachteile auf, die sich aus den Unterschieden in Art und Form sowie aus den sehr weiten Größenbereichen der Poren ergeben. In den Tabellen 1 und 2 sind die Besonderheiten der einzelnen Verfahren angegeben.

1. Introduction

During the fabrication of graphite materials, macro-, meso- and micropores are formed. Macropores are derived from the evolution of pyrolysis gases when during the baking process the binder is fluid. Also the filler particles may contain gross porosity which can be reduced by grinding before mixing and pressing. Micropores are formed parallel to the layer planes when, during cooling down from graphitization temperature, stresses are developed which at temperatures lower than 2000°C are not relieved by thermal creep but by the formation of the cleavage mentioned above. The microcracks are more pronounced in well graphitized than in poorly graphitized materials.

Porosity is of fundamental relevance for physical and chemical properties as well as irradiation behaviour. It can be correlated with electrical resistivity, thermal conductivity, thermal expansion, strength, Young's modulus of elasticity and permeability (3). Further relationships exist between porosity and corrosion, fission product transport and adsorption (2).

The determination of porosity is connected with difficulties due to the various kinds and shapes of the pores as well as their wide range of sizes. The assumptions which must be made for the calculation of the pore diameters are sometimes rough approximations compared with reality. For

some purposes, it is necessary to know the open porosity or pore size distribution, in other cases the total porosity may be of interest. To meet the particular requirements, a series of methods have been developed. They will be shortly described and the reasons for the limitation of their application are listed up in the tables containing advantages and disadvantages of the particular procedures.

2. Total porosity

Total porosity is calculated from apparent and theoretical (or real) density

$$p = 1 - \frac{d_a}{d_{th}}$$

d_a = apparent density
 d_{th} = theoretical density

It includes all irregularities such as defects and imperfections. If these effects are neglected, the real density instead of theoretical density can be used for the calculation.

Small angle scattering

For small angle X-ray scattering (SAXS) measurements, an apparatus consisting of a step scanning device Cu K α radiation source and a proportional counter with a discriminator and a teletype to measure and register the scattered X-ray intensity is used. With this equipment, pores of all shapes in a range of sizes between 1 and 100 nm can be detected. The measured gap between high and low electron densities is a measure for the inter-pore spacing.

Quantitative image analysis

The essence of quantitative image analysis is that the classification of graphitic materials to be inspected is possible on the basis of the grey value contrast between pores (dark) and carbon (bright). In this case, macroporosity is investigated which is defined as total of all pores - open as well as closed - with diameters larger than 0,2/ μ m (4). The results obtained from optical analyses are area measurements. By relating the mathematical interrelationship of the stereology on the experimentally determined plane image parameters and by applying both parts of the procedure to the material to be analyzed, a reliable evidence on the spatial properties of the material will be possible (5). If TEM photographs are analyzed also the microporosity can be investigated.

3. Open porosity

Liquid and gas procedures

For any penetration, the specimen is at first evacuated and then impregnated with a suitable liquid (xylene, water) and the increase in weight is measured. Using the specific weight of the liquid the pore volume can be calculated.

Applying gas methods one can measure the outer linear dimensions for volume calculation and the gas displacement by the matter in a graduated vessel. The difference between both volume measurements is the open porosity.

Another possibility is to calculate open porosity from the surface area (BET), which had been determined by the sorption of an N₂ monolayer (1). This method renders possible the determination of the pore size distribution (6,7).

Mercury porosimetry

For the determination of the pore size distribution, mercury is pressed stepwise into the open pores and under the assumption of cylindrical pores a mathematical pressure-to-pore diameter relation is used for determining pore sizes:

$$p \cdot r = 2\sigma \cos \theta$$

p = pressure, r = radius of pores, σ = surface tension,

θ = limiting angle between mercury and specimen

This method is valid for pore diameters of more than 4 nm. The upper boundary value for the pore size which can be measured by mercury porosimetry is in the range of a few μ m because of the instantaneous penetration of larger pores under atmospheric pressure. By integration, the over-all open porosity can be determined.

4. References

- 1) E. Robens, G. Walter: Thermochemica Acta, Sonderdruck Analytik, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Academic Press New York-London, 704, 1973
- 2) J.M. Hutcheon, M.S.T. Price: Proc. 4th Conf. Carbon, 645, 1960
- 3) E. Hoinkis, H. Behret, D. Hartmann, A. Köhling, E. Robens: Thermochemica Acta 29, 35, 1979
- 4) W. Delle, K. Koizlik, H. Hoven, H. Uhlenbruck, E. Wallura: 5th London Int. Conf. Carbon and Graphite, 41, 1978
- 5) H. Uhlenbruck, K. Koizlik, W. Delle, H. Nickel: KFA Report JÜL-1501, 1978
- 6) German Standard DIN 66131-66134, Beuth-Vertrieb Berlin
- 7) British Standard 4359
- 8) K. Frye et al: to be published as KFA report in 1980
- 9) W. Delle, H. Hoven, K. Frye, E. Wallura, H. Nickel: Ext. Abstr. 14th Conf. Carbon, 477, 1979 and KFA report JÜL-Conf.-31,11,1979

Procedure	Range of pore sizes	Assumptions	Advantages	Disadvantages
Calculation of apparent density	total		Easy calculation from commonly known property	
Small angle X-ray scattering	$1 \text{ nm} \leq d \leq 100 \text{ nm}$		Short time method	Complicated evaluation programme
Small angle neutron scattering	$1 \text{ nm} \leq d \leq 100 \text{ nm}$		Short time method	Much experimental effort, limited to nuclear centres
Quantitative image analysis	$d > 20 \text{ nm}$	Spherical pores	Large pores can be measured, optical checking is possible, also microporosity can be measured by analyzing TEM photograph	Limitation to large pores, significant errors in coarse grain materials, area information, for spatial informations large mathematical effort
Image analysis system	$d > 20 \text{ nm}$		Size measurements on pores of irregular shapes, application on ceramographic sect., fig., micro-phot., view graphs	Subjective measurement, area information

Table 1: Methods for the determination of total porosity (after (8))

Procedure	Range of pore sizes	Assumptions	Advantages	Disadvantages
Xylene and water impregnation	$d > 100 \text{ nm}$		Simple method, short time	No pore size distribution, specimens with small diameter
Liquid metal impregnation			True pore network	No measurable pore size distribution, carbon burn-off
Air/He penetration	Some nm depending upon gas applied		Very short time method, ~1 min, good reproducibility, no influence on sample	No pore size distribution
N ₂ Adsorption	$d < 50 \text{ nm}$		Correlation with BET surface	Complicated evaluation programme
Mercury impregnation	$\sim 4 \text{ nm} < d < 4 \mu\text{m}$	Cylindrical pores	Much in use, comparable data, extended range of pore sizes	Danger of breaking pore walls, large pores are filled at atmosph. pressure

Table 2: Methods for the determination of open porosity (after (8))

5. Figures

5.1 Application of small angle X-ray scattering

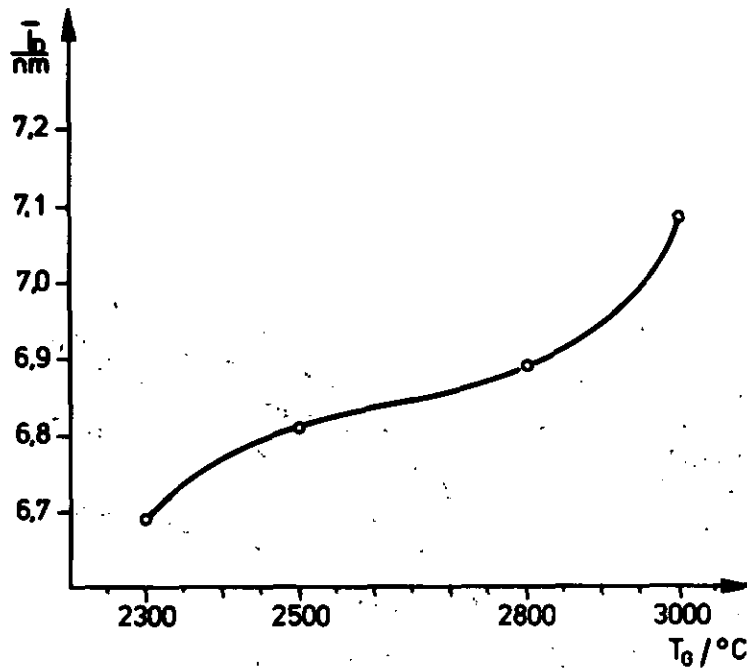


Fig. 1: Interrelation between graphitization temperature, T_G , and mean value of length of intercepts, L_D (9)

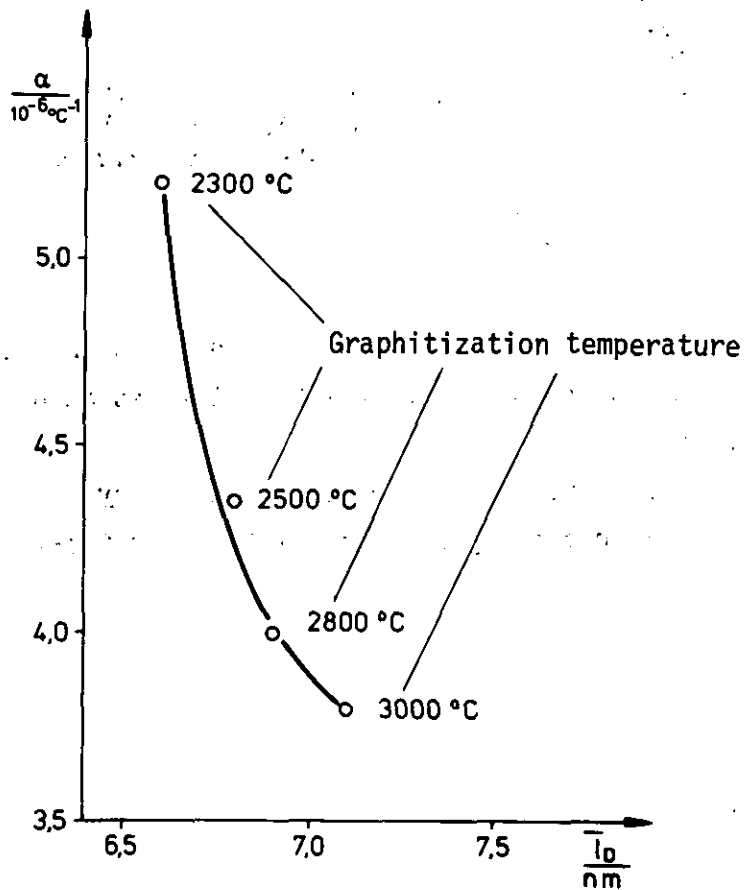


Fig. 2: Interrelation between mean value of length of intercepts, L_D , and coefficient of thermal expansion, α (8)

5.2 Application of quantitative image analysis

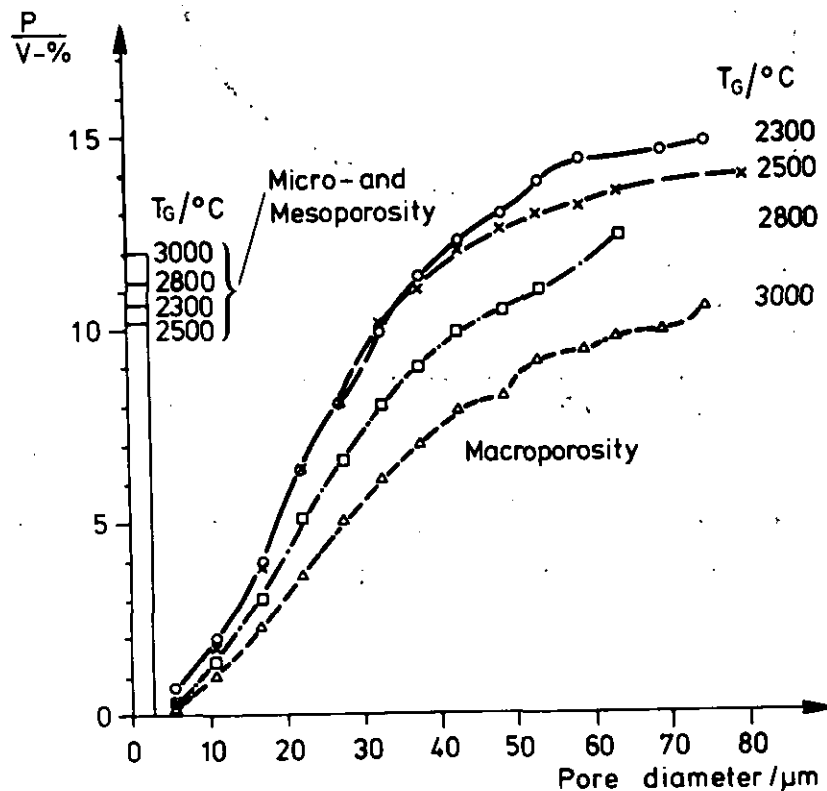


Fig. 3: Macropore size distribution of moulded petroleum coke graphites with identical composition, but heat-treated at different temperatures (9)

Obviously also macroporosity is influenced by graphitization. Micro- and mesoporosity were calculated from total porosity.

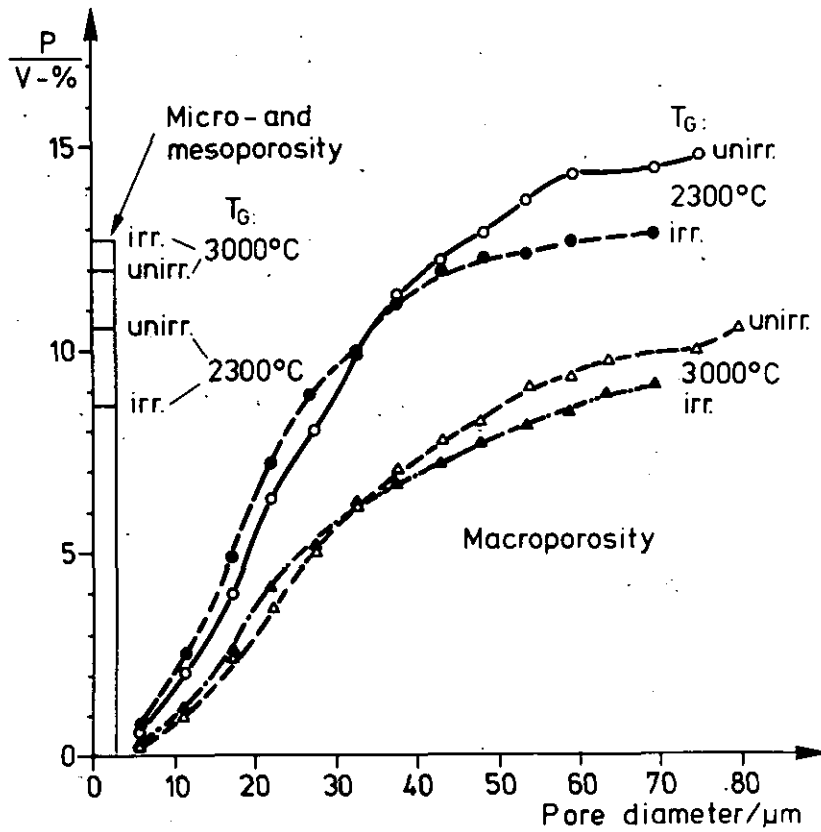


Fig. 4: Macropore size distribution before and after irradiation ($4.8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ EDN, $1050\text{--}1250^\circ\text{C}$). The moulded petroleum coke graphites were heat-treated at 2300 and 3000°C (9)

5.3 Application of mercury porosimetry

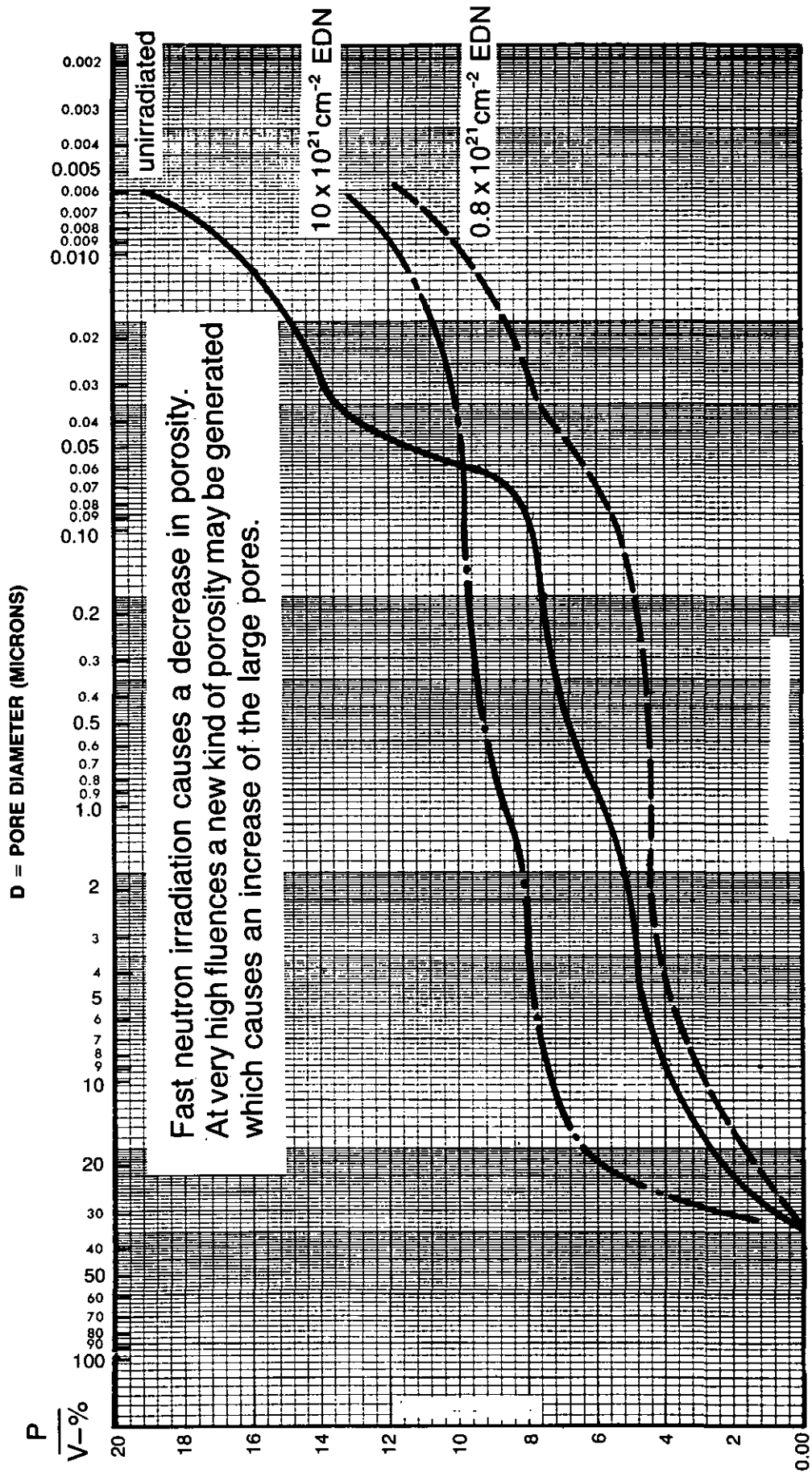


Fig.5 : Pore size distribution of extruded gilsocarbon graphite irradiated at 1000°C (9)

MATERIALEIGENSCHAFTEN UND SPALTPRODUKTRÜCKHALTUNG VON SiC-HÜLLSCHICHTEN

R. Benz, R. Förthmann, E. Gyarmati, P. Krautwasser, A. Naoumidis

Institut für Reaktorwerkstoffe, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Federal Republic of Germany

Kurzfassung

Zwei neue Methoden zur Charakterisierung von pyrolytisch abgeschiedenen SiC-Schichten werden beschrieben. Solche Schichten sind für pyrokohlenstoffbeschichtete Brennstoffteilchen als zusätzliche Barriere für feste Spaltprodukte vorgesehen. Die erste Methode basiert auf einer Bestimmung von Störungen im SiC-Gefüge durch Messung der Intensitäten der Röntgen-Kleinwinkelstreuung (SAXS), die zweite auf Messungen der SiC-Zersetzungsgeschwindigkeit bei sehr hohen Temperaturen ($> 2000^{\circ}\text{C}$). Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte zeigen ein Minimum bei einem SiC, das bei niedrigen Abscheidungs-geschwindigkeiten und bei 1500°C aufgebracht wurde. Erste Ergebnisse von Diffusionsmessungen zeigen eine Korrelation zwischen den neuen Charakterisierungsdaten und dem Transportverhalten fester Spaltprodukte.

Abstract

Two new methods are described to characterize pyrolytically deposited SiC coatings which are provided to pyrocarbon coated fuel particles as an additional diffusion barrier for solid fission products. The first is based upon a determination of the concentration of imperfections in the SiC structure from measurements of small-angle x-ray scattering intensities (SAXS) and the second is based upon measurements of rates of SiC decomposition at very high temperatures ($> 2000^{\circ}\text{C}$). The data obtained by both methods show a minimum with SiC which was deposited at low deposition rates and 1500°C . First results of diffusion measurements show a correlation between the new characterization data and the transport behaviour of solid fission products.

1. EINLEITUNG

TRISO-beschichtete Brennstoffteilchen für Hochtemperatur-Kernreaktoren enthalten zwischen der inneren und äußeren isotropen Pyrokohlenstoff-Hüllschicht eine Schicht aus Siliziumcarbid (SiC). SiC weist gegenüber Pyrokohlenstoff nicht nur eine höhere Festigkeit sondern auch ein höheres Rückhaltevermögen für metallische Spaltprodukte auf. Die Diffusionskoeffizienten metallischer Spaltprodukte in verschiedenen SiC-Chargen variieren jedoch bis zu einigen Zehnerpotenzen¹⁻⁴). Die unterschiedliche Spaltproduktrückhaltung verschiedener SiC-Hüllschichten macht besonders im Hinblick auf die erhöhten Anforderungen fortgeschrittener Konzepte des Hochtemperaturreaktors eine Optimierung von SiC-Beschichtungen und eine bessere Qualitätskontrolle notwendig.

Man kann davon ausgehen, daß die Diffusion metallischer Spaltprodukte in den gestörten Bereichen der Korngrenzen wesentlich schneller verläuft als durch das SiC-Korn. Selbst Störungen des Kristallgitters wie Leerstellen, Zwischengitteratome, Versetzungen und eventuelle Einschlüsse der α -Phase dürften sich im Gegensatz zu interkristallinen Störungen wie Korngrenzen, Ausscheidungen von freiem Silizium an den Korngrenzen, Poren, Mikrorisse und "Kanäle" im SiC nur wenig auf das Rückhaltevermögen einer SiC-Hüllschicht auswirken.

Die bisherige Charakterisierung von SiC-Schichten durch Messung der Dichte und durch qualitative Beurteilung des Gefüges anhand keramographischer Schlitte und rasterelektronenmikroskopischer Oberflächenbilder⁵) erfaßt die genannten interkristallinen Störungen nur unzureichend. Die zuletzt genannten qualitativen Methoden sollten für eine Optimierung von SiC-Hüllschichten durch quantitative Methoden ergänzt werden, die Aussagen über die Konzentration der interkristallinen submikroskopischen Störbereiche des SiC-Gefüges erlauben. Mit dieser Zielsetzung werden zwei auf der Röntgenkleinwinkelstreuung und der Zersetzungsgeschwindigkeit des SiC basierende Charakterisierungsmethoden beschrieben. Durch Vergleich mit den Diffusionsdaten verschiedener SiC-Produktionschargen soll die Festlegung von Qualitätsmerkmalen ermöglicht werden, die für die Spaltproduktrückhaltung entscheidend sind.

2. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

2.1 Röntgenkleinwinkelstreuung

Inter- und intrakristalline Störungen stellen Inhomogenitäten in der Elektronendichteverteilung des SiC dar. Sie führen daher zu einer Röntgenkleinwinkelstreuung. Da die Schwankungen der lokalen Elektronendichte bei den intrakristallinen Defekten gegenüber den interkristallinen Störungen klein sind und die Streuintensität proportional zum Quadrat der Elektronendichtedifferenz ist, kann ihr Beitrag zur gesamten Streuintensität vernachlässigt werden. Die Intensität der Röntgen-Kleinwinkelstreuung wird daher weitgehend vom Volumenanteil interkristalliner Störungen wie Fremdphasen (z.B. Si), Mikroporen an den Korngrenzen, Mikrorisse und "Kanäle" im SiC bestimmt. Der Kurvenverlauf ergibt sich aus der Größenverteilung der Defekte bzw. der "inhomogenen Bereiche".

Zur quantitativen Bestimmung der Inhomogenität verschiedener SiC-Sorten wurden die Streuintensitäten einer Probe bei drei Winkeln (0,3, 1,2 und 5 mrad) gemessen, die den Volumenanteilen der gestörten Zonen in den Größenbereichen von etwa 3 bis 7, 15 bis 30 bzw. 60 bis 100 nm entsprechen. Für die Untersuchung wurden die Hüllschichten von den Brennstoffkernen mechanisch getrennt und die an den SiC-Schichten anhaftenden Reste der Pyrokohlenstoffbeschichtung durch Verbrennen bei Temperaturen unterhalb 1000°C entfernt. Da die optimale SiC-Schichtdicke für Kleinwinkelstreuungs-Untersuchungen bei der verwendeten $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung etwa 70 µm beträgt und Produktionschargen eine SiC-Schichtdicke von 35 µm besitzen, wurden die SiC-Schalenbruchstücke auf ein beidseitig klebendes Circoll-Band aufgebracht.

Zur Messung der Röntgen-Kleinwinkelstreuung wurde eine KRATKY-Kammer verwendet, die im Institut für Reaktorwerkstoffe der KFA auch zur Untersuchung von Pyrokohlenstoff eingesetzt wird⁶⁾. Die mit einem Proportionalzähler und Diskriminator gemessene und auf einer Teletype registrierte Streuintensität wird auf konstante Röntgenröhren-Intensität und Probenmasse normiert. Zum einfacheren Vergleich der unterschiedlichen SiC-Sorten wird die gemessene Intensität zusätzlich auf den entsprechenden Wert einer SiC-Referenzprobe mit einer geringen Streuintensität normiert und die so erhaltene Größe als "Siliziumcarbid Inhomogenitäts-Faktor" (SIF) bezeichnet. Je höher die Inhomogenität des SiC d.h. je größer der Anteil gestörter Bereiche ist, desto höher wird der Wert des SIF. Aufgrund der willkürlichen Wahl der SiC-Referenzprobe bedeutet SIF = 1 nicht, daß es sich um ein homogenes Material ohne gestörte Bereiche handelt.

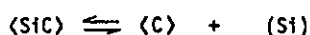
2.2 Bestimmung der SiC-Zersetzungsgeschwindigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie der Zersetzung von SiC in festen Kohlenstoff und flüssiges Silizium wird für den Temperaturbereich von 1686 bis 2000 K durch folgende Gleichung beschrieben:

$$(1) \quad \Delta G_T(\text{SiC}) = 113.500 + 11,44 T \log T - 75,84 T,$$

wobei ΔG_T in kJ/mol und T in Kelvin angegeben werden⁷⁾.

Für eine thermodynamische Berechnung des Zersetzungsdrucks von SiC nach der Reaktion



muß berücksichtigt werden, daß das gebildete Silizium verdampft, es muß also die Verdampfungsenthalpie zu Gleichung (1) addiert werden, um die freie Enthalpie für die Zersetzungsreaktion zu erhalten:

$$(2) \quad \Delta G_T(\text{SiC}) = 514.100 + 22,25 T \log T - 227,1 T.$$

Der Si-Zersetzungsdruck über SiC ist dann gegeben durch

$$(3) \quad \log p_{\text{Si}} = - \frac{26.800}{T} - 1,16 \log T + 11,85,$$

wobei p_{Si} in bar gemessen wird ($1686 \text{ K} \leq T \leq 2000 \text{ K}$).

Aus der graphischen Darstellung von Gleichung (3) entnimmt man für $T = 2400^\circ\text{C}$ einen Zersetzungsdruck von etwa $7 \cdot 10^{-3}$ bar oder 5 Torr (Bild 1). Es kann also erwartet werden, daß bei Temperaturen oberhalb 2400°C eine deutliche SiC-Zersetzung stattfindet, wenn das freiwerdende Silizium ungehindert abdampfen kann. Unter identischen Bedingungen wie Temperatur, Druck, Oberflächenbeschaffenheit sollte die Zersetzungsgeschwindigkeit des SiC konstant sein. Es wurde jedoch schon früher beobachtet, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit von pyrolytisch abgeschiedenem SiC abhängig von dessen Stöchiometrie und Gefüge sehr unterschiedlich sein kann⁸⁾, und daß die Zersetzung schneller erfolgt, als man aufgrund des thermodynamisch berechneten SiC-Zersetzungsdruckes erwarten sollte.

Das führt zu der Annahme, daß die Zersetzung des pyrolytisch abgeschiedenen SiC nicht nach dem einfachen Schema $\langle \text{SiC} \rangle \rightleftharpoons \langle \text{C} \rangle + (\text{Si})$ erfolgt, sondern daß abhängig von der Stöchiometrie und dem Gefüge unterschiedliche Partialdrücke der verschiedenen gasförmigen Spezies (Si , SiC_2 , Si_2C) auftreten, wie auch massenspektrometrisch nachgewiesen wurde⁹⁾. Das kann höhere Zersetzungsdrücke als die thermodynamisch berechneten Werte verursachen.

Eine weitere Erklärung für die beobachteten unterschiedlichen Abdampfzeiten ist die Ausbildung unterschiedlicher Oberflächenstrukturen während der SiC-Zersetzung abhängig vom ursprünglichen Gefüge der SiC-Schichten. Die dadurch bedingten Unterschiede der für die Si-Abdampfung verfügbaren SiC-Oberfläche sind in keramographischen und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen deutlich sichtbar.

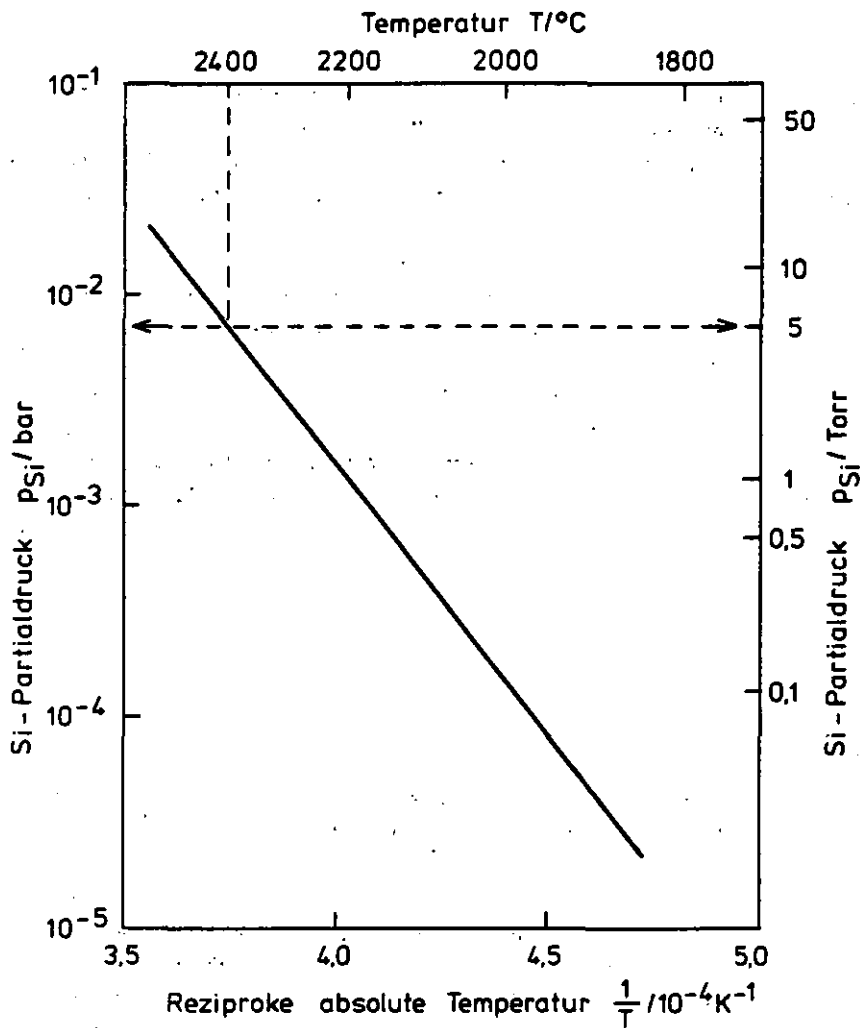


Bild 1: Si-Partialdruck im Gleichgewicht mit SiC (berechnet)

Eine erhöhte SiC-Zersetzungsgeschwindigkeit kann auch durch Chlorverunreinigungen verursacht werden, die während der Beschichtung in das Innere der Teilchen gelangen können. Das Chlor reagiert mit SiC unter Bildung des flüchtigen $SiCl_4$, in diesem Fall wird SiC unabhängig von seiner Stöchiometrie oder Struktur zerstört. Teilchen mit eingeschlossenen Chlorverunreinigungen zeigen während der Bestrahlung eine SiC-Korrosion, die zum Versagen der SiC-Schicht führt.

Zur experimentellen Bestimmung der SiC-Zersetzungsgeschwindigkeit werden jeweils 60 SiC-beschichtete Partikeln ohne äußere Pyrokohlenstoffschicht in eine graphitische Matrix so eingebettet, daß alle Teilchen in einer Ebene liegen. Diese kleinen Scheiben (Coupons) mit einem Durchmesser von etwa 20 mm und einer Höhe von etwa 2,5 mm werden jeweils vor und nach der Temperaturbehandlung mikroradiographiert, so daß man Veränderungen an der Kernoberfläche und der SiC-Schicht durch den Kontrast zum Pyrokohlenstoff und der Graphitmatrix erkennen und ausmessen kann. Mit Hilfe eines Projektionsmikroskops wird die SiC-Schicht mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \mu m$ gemessen und aus der Volumenänderung der SiC-Schicht (ΔV), der Oberfläche (S) und der Glühzeit (t) die Zersetzungsgeschwindigkeit ($\Delta V/S \cdot t$) ermittelt. Die in dieser Arbeit angegebenen Werte sind aus Messungen an jeweils 10 Teilchen gemittelt.

In umfangreichen Vorversuchen wurden die Glühbedingungen festgelegt. Nach einer 24stündigen Glühung bei 2100°C verdampfen nahezu die gleichen SiC-Anteile wie nach 7 Stunden bei 2200°C, wenn die SiC-Schicht nicht durch eine äußere Pyrokohlenstoffschicht bedeckt ist.

2.3 Diffusionsmessungen

Zur Klärung der entscheidenden Frage, welchen Einfluß Änderungen des relativen Anteils interkristalliner gestörter Bereiche des SiC-Gefüges auf das Transportverhalten fester Spaltprodukte haben, wurden Messungen der Diffusion der beiden langlebigen Spaltprodukte Ag 110m (Halbwertszeit 250,4 Tage) und Cs 137 (Halbwertszeit 30 Jahre) in SiC-Hüllschichten begonnen, die bei unterschiedlichen Abscheidungsgeschwindigkeiten und -temperaturen auf pyrokohlenstoffbeschichtete Partikeln mit UO_2 -Kernen aufgebracht waren.

Die Partikeln wurden zunächst mit Matrixgraphitpulver (Sorte A3-3 der Fa. HOEGE) umhüllt und zu kugelförmigen Compacts verpreßt. Die Compacts haben einen Durchmesser von 15 mm und enthalten je 1 mg U 235. Nach dem Verkoken des Binderanteils bei 800°C werden sie bei einem thermischen Neutronenfluß von etwa $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 50 Tage kalt bestrahlt ($T < 300^\circ \text{C}$). Nach zwei bis drei Monaten Kühlzeit (zum Zerfall kurzlebiger Spaltprodukte) werden die bestrahlten Compacts in einem Rohrofen bei 1400°C in strömendem Argon ausgeheizt, wobei die freigesetzten Spaltprodukte an einem mit Kupfer beschichteten Kühlfinger gesammelt werden. In bestimmten Zeitintervallen wird der Kühlfinger gezogen und die Kupferschicht mittels Salpetersäure abgelöst. Das in der spaltproduktthaltigen Lösung vorhandene Ag 110m wird durch Trägerfällung als AgCl abgetrennt und gammaspektrometrisch bestimmt. Cs 137 kann direkt (ohne Trennung) gemessen werden. Aus dem zeitlichen Verlauf der relativen Freisetzung wird der Diffusionskoeffizient nach zwei Methoden berechnet:

- Aus der "Durchbruchzeit" (t_0) nach der einfachen Beziehung

$$D = \frac{s^2}{6 t_0}$$

(D = Diffusionskoeffizient, s = SiC-Schichtdicke),

- durch rechnerische Anpassung des zeitlichen Verlaufs der relativen Freisetzung nach dem "Durchbruch" der Diffusionsfront bis zu äußeren Oberfläche der SiC-Schicht mit Hilfe eines bereits früher verwendeten Diffusionsmodells ¹⁰).

Für die Bestimmung der relativen Freisetzung muß zusätzlich das Spaltproduktinventar der Partikeln vor der Glühung bekannt sein. Während das Cs-137-Inventar direkt gammaspektrometrisch gemessen werden kann, ist eine direkte Bestimmung des Ag 110m-Inventars wegen der zu geringen Spaltausbeute und der deshalb wesentlich höheren Aktivität der übrigen Spaltprodukte nicht möglich. Deshalb wurde eine Partikelsorte mit identischem Brennstoffkern mitbestrahlt, die nur mit Pyrokohlenstoff beschichtet war, der bekanntlich keine Diffusionsbarriere für Ag 110m darstellt ¹¹). Durch Ausheizen dieser Partikelsorte bei 1400°C wird das gesamte Silberinventar freigesetzt, am Kühlfinger aufgefangen und mit der bereits beschriebenen Methode radiochemisch bestimmt.

3. ERGEBNISSE

Der Einfluß der wichtigsten SiC-Herstellungsparameter (Abscheidungstemperatur, -geschwindigkeit bzw. CH_3SiCl_3 -Konzentration und Fließbetttdesign) auf die untersuchten Materialeigenschaften und die Spaltproduktrückhaltung wurde an SiC-Schichten von drei Abscheidungsstudien untersucht (Tabelle I).

Serie	Fließbettgröße (mm)	Varierte Abscheidungsparameter	Literatur
1	50	Temperatur, Abscheidungsgeschwindigkeit	5)
2	50	Temperatur, H_2 :Ar Trägergasverhältnis	s. Tabelle II
3	75	Temperatur, Abscheidungsgeschwindigkeit (CH_3SiCl_3 -Konzentration)	5)

Tabelle I: Übersicht über die variierten Abscheidungsparameter

3.1 Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Änderung des SiC-Inhomogenitätsfaktors (SIF) mit der SiC-Abscheidungs-geschwindigkeit ist in Bild 2 für verschiedene Abscheidungs-temperaturen dargestellt. Mit Ausnahme der bei 1300°C abgeschiedenen SiC-Schichten zeigen alle bei höheren Abscheidungs-temperaturen hergestellten SiC-Schichten eine Zunahme des SIF und damit des Anteils gestörter Bereiche im SiC-Gefüge mit steigender Abscheidungs-geschwindigkeit. Das steht im Einklang mit der bisherigen Erfahrung, daß mit zu-nehmender Abscheidungs-geschwindigkeit die Qualität von SiC-Schichten abnimmt.

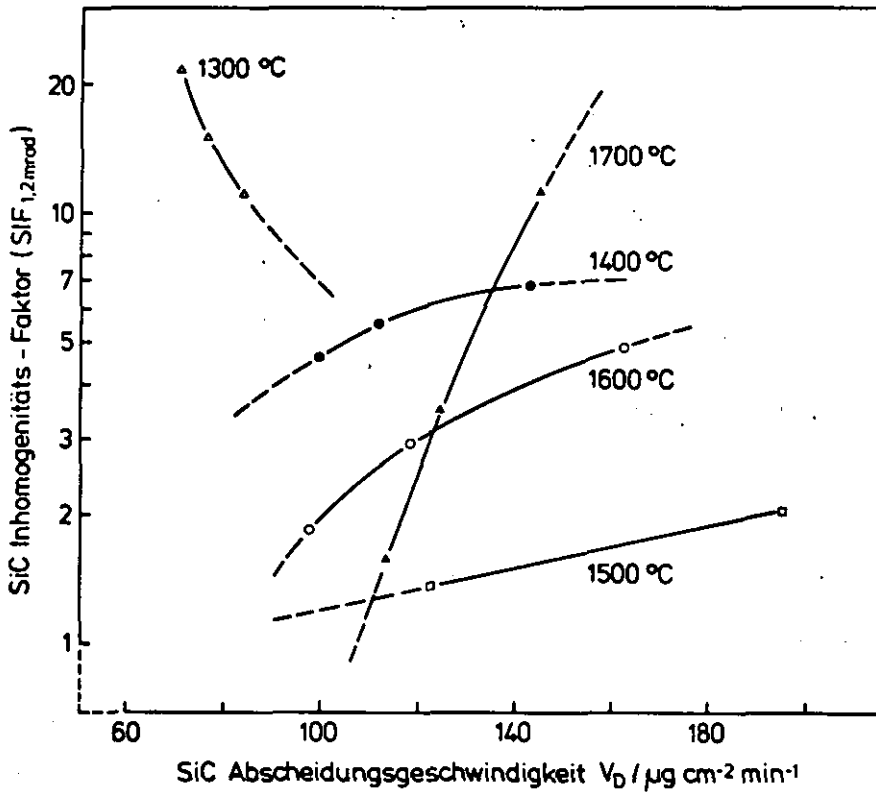


Bild 2: Siliziumcarbid-Inhomogenitätsfaktor (SIF) als Funktion der Abscheidungs-geschwindigkeit.

Parameter: Abscheidungs-temperatur.

Die Abhängigkeit des SIF von der SiC-Abscheidungs-temperatur wird für fünf verschiedene Abscheidungs-geschwindigkeiten in Bild 3 gezeigt. In diesem Diagramm entsprechen die ausgefüllten Kreise den Meßwerten, die mit gestrichelten Linien verbundenen offenen Kreise sind Werte, die aus dem Diagramm in Bild 2 durch Extrapolation erhalten wurden.

Die Abhängigkeit des SIF von der Abscheidungs-temperatur zeigt bei den drei Beschichtungs-serien (Tabelle I) im wesentli-chen den gleichen Verlauf. In Bild 3 fällt besonders das ausgeprägte Minimum der bei einem Streuwinkel von 1,2 mrad ge-messenen SIF-Werte bei einer Abscheidungs-temperatur von 1500°C auf. Dieses SiC zeigt im Raster-Elektronenmikroskop (REM) ein relativ homogenes Gefüge mit verwachsenen SiC-Körnern. Bei Abscheidungs-temperaturen im Bereich 1300 bis 1400°C führt die in REM-Aufnahmen sichtbare größere innere Oberfläche sowie freies Silizium zu hohen SIF-Werten. Bei Abscheidungs-temperaturen oberhalb 1500°C nimmt die Breite der Korngrenzen mit der Temperatur zu. Damit wächst der Anteil gestörter Gefü-gebereiche und der SIF wird höher. Mit steigender Abscheidungs-temperatur ergibt sich eine wachsende Abhängigkeit des SIF von der Abscheidungs-geschwindigkeit. Bei hinreichend kleiner Abscheidungs-geschwindigkeit kann daher auch bei hohen Tempe-raturen ein SiC mit niedrigem SIF hergestellt werden.

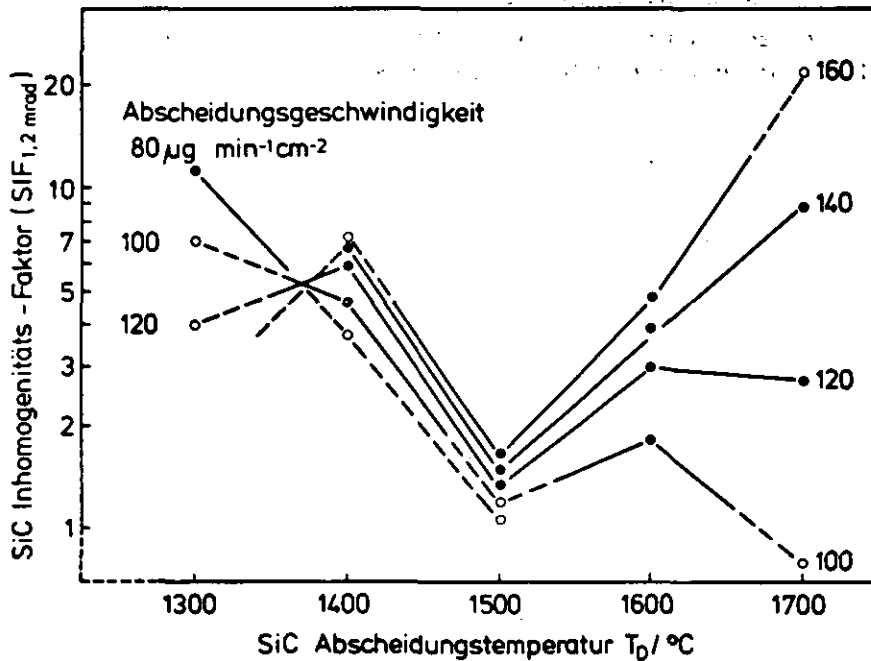


Bild 3: Siliziumcarbid-Inhomogenitätsfaktor (SIF) als Funktion der Abscheidungs-temperatur.
Parameter: Abscheidungs-geschwindigkeit.

Die Erhöhung des Ar/H_2 -Verhältnisses im Trägergas bei der SiC-Abscheidung (Serie 2) führt nur bei einer Abscheidungs-temperatur von 1300°C zu einer deutlichen Verringerung des SIF (von 7,5 auf 1,8), die möglicherweise durch eine Abnahme des Anteils an freiem Silizium in solchen Schichten bewirkt wird.

3.2 SiC-Zersetzungsgeschwindigkeit

In Bild 4 sind die gemessenen Zersetzungsgeschwindigkeiten von SiC bezogen auf 1 mm^2 Oberfläche (nach 7 Stunden bei 2200°C) in Abhängigkeit von der Abscheidungs-temperatur aufgetragen (Serie 1). Die Abscheidungs-geschwindigkeiten des SiC bei der Herstellung der TRISO-Teilchen dieser Beschichtungsstudie sind jeweils in eckigen Klammern angegeben. Vergleicht man die Meßpunkte der SiC-Schichten, die bei nahezu gleicher Abscheidungs-geschwindigkeit hergestellt wurden (durchgezogene Linie), erkennt man, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des bei etwa 1500°C abgeschiedenen SiC ein Minimum aufweist. Die Analogie zu den Ergebnissen der Röntgenkleinwinkelstreuung legt nahe, die SiC-Zersetzungsgeschwindigkeit als eine Größe anzusehen, die wesentliche Materialeigenschaften des Siliziumcarbids beschreibt und daher zur Charakterisierung von SiC geeignet ist. In das Diagramm sind zusätzlich die Abscheidungs-geschwindigkeiten eingetragen, deren Erhöhung bei Abscheidungs-temperaturen oberhalb 1400°C analog zur Röntgen-Kleinwinkelstreuung zu einer größeren SiC-Zersetzungsgeschwindigkeit führen.

3.3 Diffusion fester Spaltprodukte

Die Messung von Diffusionskoeffizienten der Spaltprodukte Ag 110m und Cs 137 in SiC-Hüllschichten mit unterschiedlichen Abscheidungsparametern sind noch nicht abgeschlossen. Erste Ergebnisse liegen bisher nur von einigen Partikelsorten der Serie 2 vor (vgl. Tabelle 1).

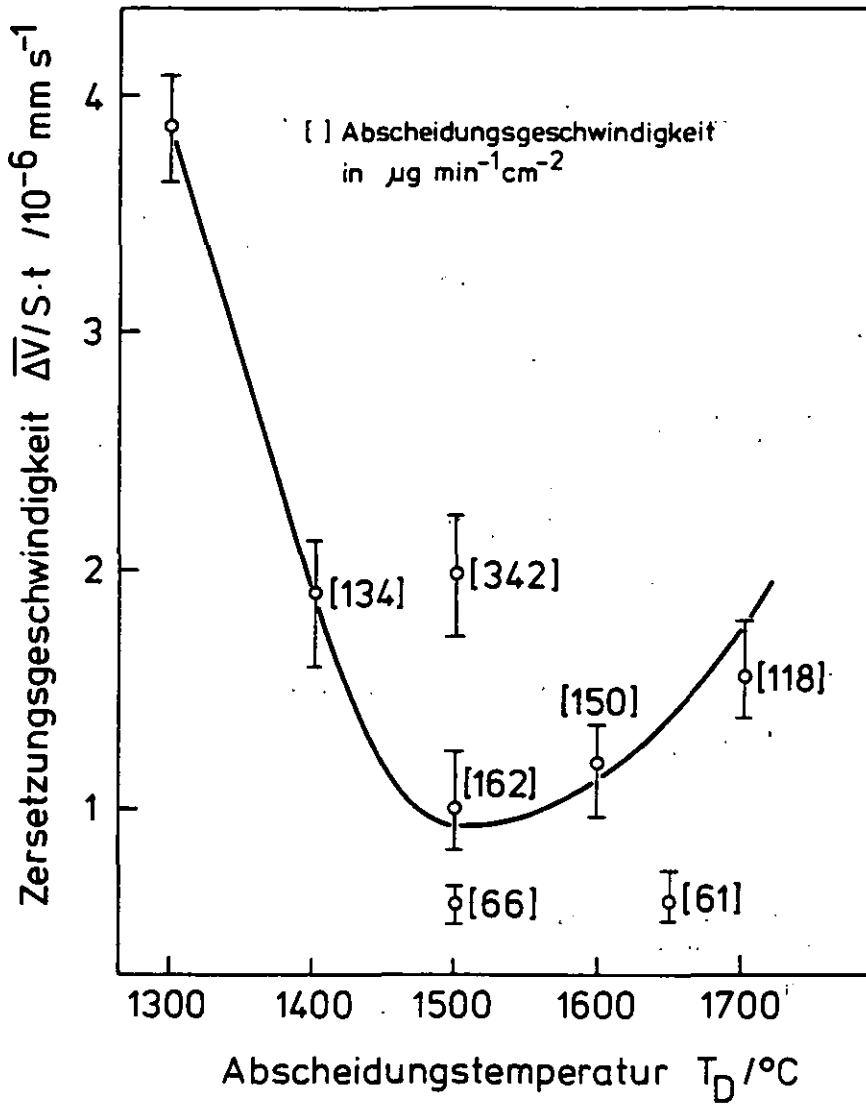


Bild 4: Zersetzungsgeschwindigkeit von SiC-Schichten bei 2200°C als Funktion der Abscheidungstemperatur und -geschwindigkeit

Der zeitliche Verlauf der Silberfreisetzung ist kompliziert und kann am besten mit zwei gleichzeitig wirksamen Transportmechanismen beschrieben werden:

- einer "spontanen" Silberfreisetzung, bei der ein Teil des Silberinventars verzögerungsfrei durch die SiC-Schicht transportiert wird, der zeitliche Verlauf der "spontanen Freisetzung" hat die gleiche Kinetik wie die Kernfreisetzung,
- einer verzögert einsetzenden "diffusionsbedingten" Silberfreisetzung.

Als Beispiel zeigt Bild 5 zwei Freisetzungsverläufe, bei denen die "spontane" Silberfreisetzung als durchgezogene Kurve dargestellt ist. Dieser Kurvenverlauf wurde in der Weise rechnerisch angepaßt, daß die Kernfreisetzungskurve mit einem geeigneten Faktor multipliziert wurde, der dem Anteil der "spontanen" Silberfreisetzung SiC-beschichteter Partikeln entspricht. Dieser Anteil beträgt bei einer SiC-Abscheidungstemperatur von $T_D = 1300^\circ\text{C}$ 13,7 %, bei $T_D = 1500^\circ\text{C}$ nur 4 %. Die Kernfreisetzung wurde durch Messung der Silberfreisetzung von Partikeln bestimmt, die nur mit Pyrokohlenstoff beschichtet waren, der keine Diffusionsbarriere für Ag 110m darstellt (Kerndiffusionskoeffizient bei 1400°C : $D_K = 6,9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

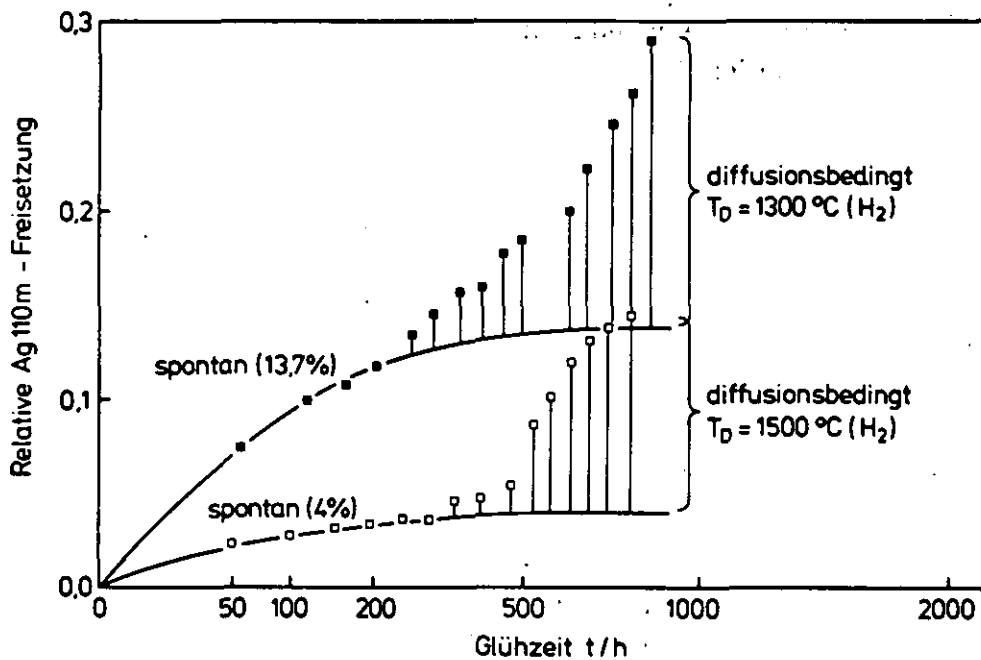


Bild 5: Relative Silberfreisetzung aus kaltbestrahlten SiC-beschichteten Partikeln bei 1400°C als Funktion der Wurzel der Glühzeit, Parameter: SiC-Abscheidungstemperatur T_D , Trägergas bei der SiC-Abscheidung.

Eine Erklärung für die beobachtete "spontane" Silberfreisetzung kann z.Z. noch nicht gegeben werden. Die Annahme, sie sei durch einen entsprechenden Anteil defekter Partikelhüllschichten bedingt, steht im Widerspruch zu der Tatsache, daß derselbe Effekt bei der Messung der Cs 137-Freisetzung nicht beobachtet wurde (vgl. Bild 7). Möglicherweise existieren in den SiC-Schichten Mikrorisse oder "Kanäle", durch die ein Teil des Ag 110m-Inventars praktisch verzögerungsfrei transportiert wird.

Die nach Glühzeiten oberhalb 200 bis 300 Stunden gefundenen Abweichungen der gemessenen relativen Silberfreisetzung von der berechneten "spontanen" Silberfreisetzung (senkrechte Linien in Bild 5) sind in Bild 6 gegen die Glühzeit aufgetragen. Diese Anteile der Silberfreisetzung haben die für eine Spaltprodukt-diffusion in Hüllschichten typische Zeitabhängigkeit und können mit einem bereits früher beschriebenen Diffusionsmodell ¹⁰⁾ rechnerisch angepaßt werden (durchgezogene Kurven in Bild 6). Durch diese Anpassungsrechnung werden die Diffusionskoeffizienten von Ag 110m in den hier untersuchten SiC-Schichten bei 1400°C ermittelt. Sie sind zusammen mit den Diffusionskoeffizienten von Cs 137 in den vier bisher untersuchten SiC-Varianten in Tabelle II enthalten.

Die bei 1400°C gemessene Freisetzung von Cs 137 aus SiC-beschichteten Partikeln aus Serie 2 entspricht einer rein diffusionsbedingten Freisetzung. Eine überlagerte "spontane" Freisetzung wie beim Ag 110m wurde beim Cs 137 nicht beobachtet. Der zeitliche Verlauf der relativen Cs-Freisetzung kann ebenfalls mit dem erwähnten Diffusionsmodell angepaßt werden (Bild 7, durchgezogene Kurven) und liefert die Cs-Diffusionskoeffizienten in den vier untersuchten SiC-Varianten.

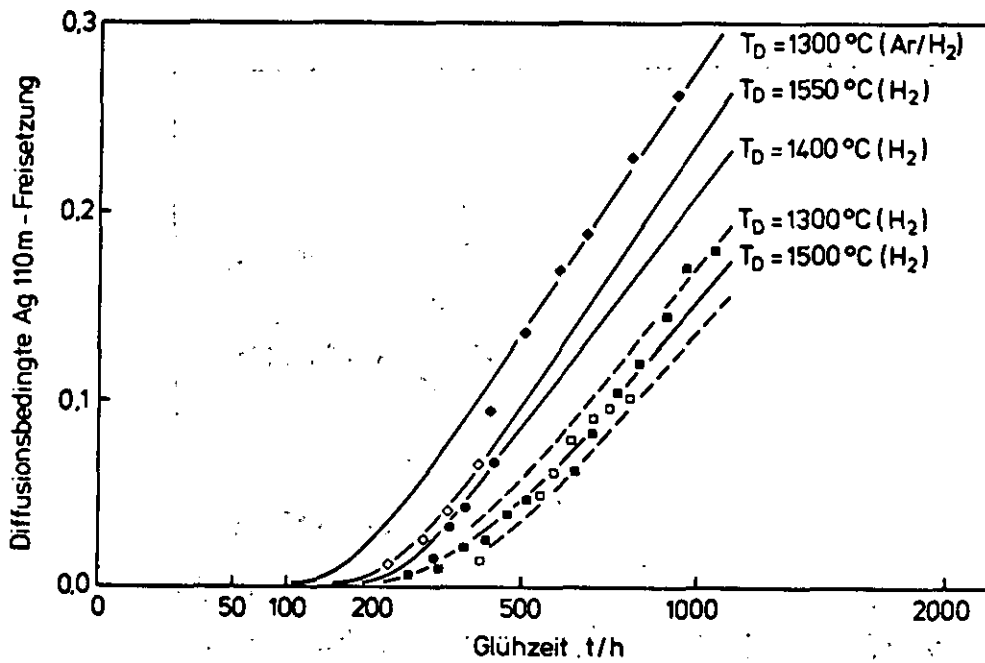


Bild 6: Diffusionsbedingte relative Silberfreisetzung aus kaltbestrahlten SiC-beschichteten Partikeln bei 1400°C.
Parameter: SiC-Abscheidungstemperatur T_D ,
Trärgas bei der SiC-Abscheidung.

SiC-Abscheidungsparameter			Anteil der "spontanen" Silberfreisetzung	Diffusionskoeffizienten $D/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	
Abscheidungs-temperatur	Trärgas-zusammensetzung	Abscheidungs-geschwindigkeit		Ag 110m	Cs 137
1300	H ₂	137	0,137	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$9,2 \cdot 10^{-14}$
1300	Ar/H ₂ a)	110	0,170	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$< 5 \cdot 10^{-14}$
1400	H ₂	134	0,215	$1,7 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$
1400	Ar/H ₂ a)	149	- b)	- b)	$1,6 \cdot 10^{-13}$
1500	H ₂	154	0,040	$1,5 \cdot 10^{-12}$	- b)
1550	H ₂	172	0,263	$2,5 \cdot 10^{-12}$	- b)

a) 50 % Ar/50 % H₂

b) noch nicht gemessen

Tabelle II: SiC-Abscheidungsparameter und Diffusionskoeffizienten der Spaltprodukte Ag 110m und Cs 137 bei 1400°C.

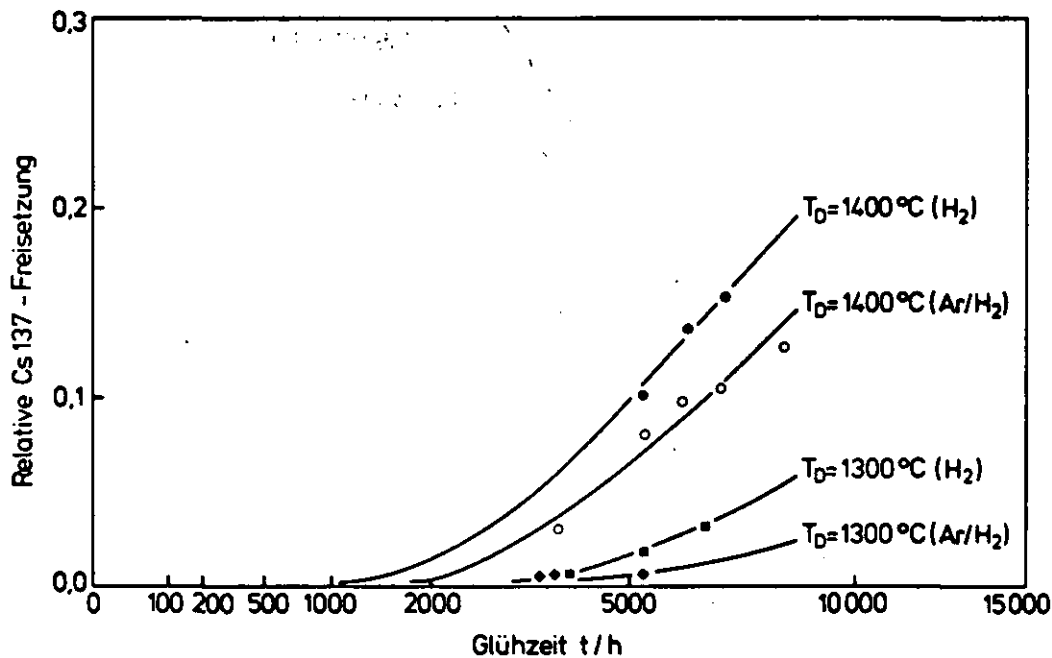


Bild 7: Relative Cs 137-Freisetzung aus SiC-beschichteten Partikeln bei $1400^\circ C$ als Funktion der Glühzeit.
Parameter: SiC-Abscheidungstemperatur T_D ,
Trärgas bei der SiC-Abscheidung.

Bei drei Glühversuchen wurde ein Versagen der SiC-Schicht beobachtet, das jeweils einen sprunghaften Anstieg der relativen Freisetzung um etwa eine Größenordnung bewirkte. Die SiC-Abscheidungsparameter und die zugehörigen Versagenszeitpunkte waren:

$T_D = 1300^\circ C$, Trärgas H_2 : nach 1230 Stunden,
 $T_D = 1300^\circ C$, Trärgas Ar/H_2 : nach 6480 Stunden,
 $T_D = 1550^\circ C$, Trärgas H_2 : nach 439 Stunden.

Die niedrigsten Werte der spontanen Silberfreisetzung und des Silberdiffusionskoeffizienten wurden bei der SiC-Sorte gefunden, die bei $1500^\circ C$ in H_2 abgeschieden wurde. Das wird besonders deutlich, wenn man die Silberfreisetzung nach jeweils 1000 Stunden Glühzeit als Funktion der SiC-Abscheidungstemperatur aufträgt (Bild 8). Das Minimum bei $T_D = 1500^\circ C$ entspricht den Minima des SIF und der SiC-Zersetzungsgeschwindigkeit bei der gleichen Abscheidungstemperatur (vgl. Bild 3 bzw. Bild 4). Die in Bild 8 gezeigte Silberfreisetzung gilt nur für die in reinem H_2 abgeschiedenen SiC-Sorten (Beschichtungserie 2).

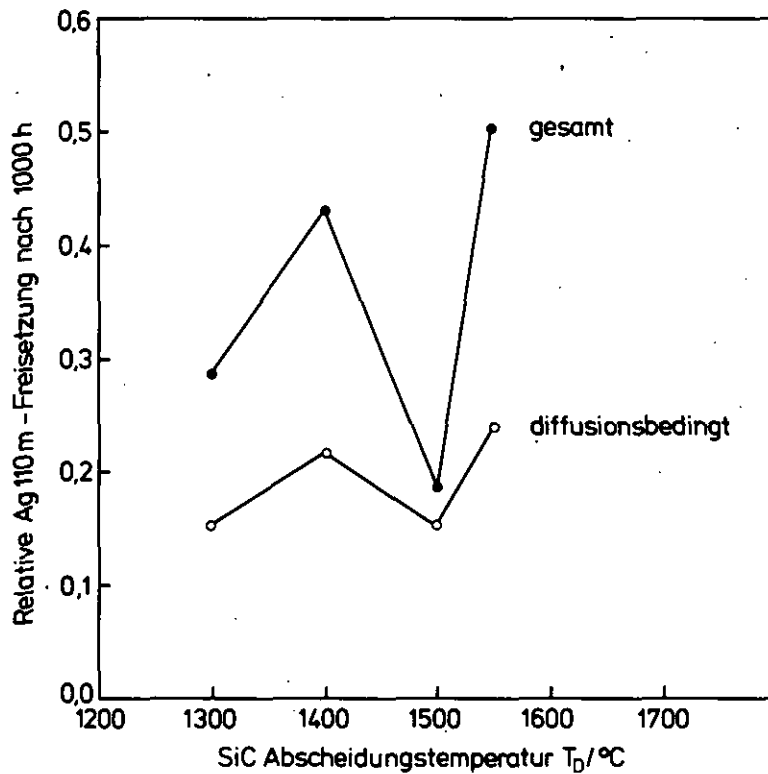


Bild 8: Silberfreisetzung nach 1000 Stunden bei 1400°C als Funktion der SiC-Abscheidungs-temperatur.

Eine Erklärung für die unerwartet gute Silberückhaltung der bei 1300°C abgeschiedenen SiC-Sorten kann z.Z. nicht gegeben werden. Dieses LTI-SiC (LT = Low Temperature) hat ein lamellares Gefüge, dessen "Bänder" aus kristallinem SiC (hell) und gestörten Gefügebereichen mit nachweisbaren Anteilen freien Siliziums bestehen (dunkel) ⁵⁾. Im Gegensatz dazu ist das bei 1500°C abgeschiedene SiC vollständig kristallisiert und enthält keine nachweisbaren Anteile freien Siliziums (Bild 9). Möglicherweise sind die weitgehend geschlossenen Schalen aus kristallisiertem SiC der Grund für das relativ gute Rückhaltevermögen des bei 1300°C abgeschiedenen SiC, zusätzlich könnte auch eine begrenzte Löslichkeit von Silber in dem freien Silizium zwischen den kristallinen SiC-Schalen zu einer verzögerten Spaltproduktdiffusion durch die Schicht beitragen. Es ist bemerkenswert, daß auch das Cs 137 langsamer durch dieses LT-SiC ($T_D = 1300^\circ\text{C}$) diffundiert als durch kristallines SiC, das bei 1400°C abgeschieden wurde (vgl. Bild 7).

Die Abscheidung von SiC in Ar/H₂ anstelle von reinem H₂ als Trägergas für das Methyltrichlorsilan bewirkt nur eine geringfügige Verringerung der Cs-Diffusionskoeffizienten. Beim Ag 110m ist die Wirkung umgekehrt.

Ein Vergleich der gemessenen Diffusionskoeffizienten (Tabelle II) mit Literaturdaten führte zu folgenden Ergebnissen:

- Die Silberdiffusionskoeffizienten liegen alle unterhalb der von NABIELEK et al. ¹²⁾ angegebenen oberen Grenze, die bei 1400°C einem Diffusionskoeffizienten von $D = 1,49 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ entspricht.
- Die Silberdiffusionskoeffizienten liegen etwa an der unteren Grenze des Streubereichs der von AMIAN et al. ¹³⁾ publizierten Ergebnisse, deren Mittelwert bei 1400°C etwa $D = 1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ beträgt.
- Die Cäsiumdiffusionskoeffizienten liegen unterhalb des von ALLELEIN et al. ¹⁴⁾ publizierten Mittelwerts von $5,6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (bei 1400°C), der aus Messungen an bestrahlten Partikeln resultiert, deren SiC-Hüllschichten eine relativ schlechte Qualität hatten.
- Die von japanischen Autoren publizierten Diffusionsprofile von Cäsium in SiC-Hüllschichten ¹⁵⁾ wurden durch eine Errorfunction-Anpassung ausgewertet und ergaben für 1400°C einen Diffusionskoeffizienten von $1,1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, der gut mit den Werten von Tabelle II übereinstimmt.

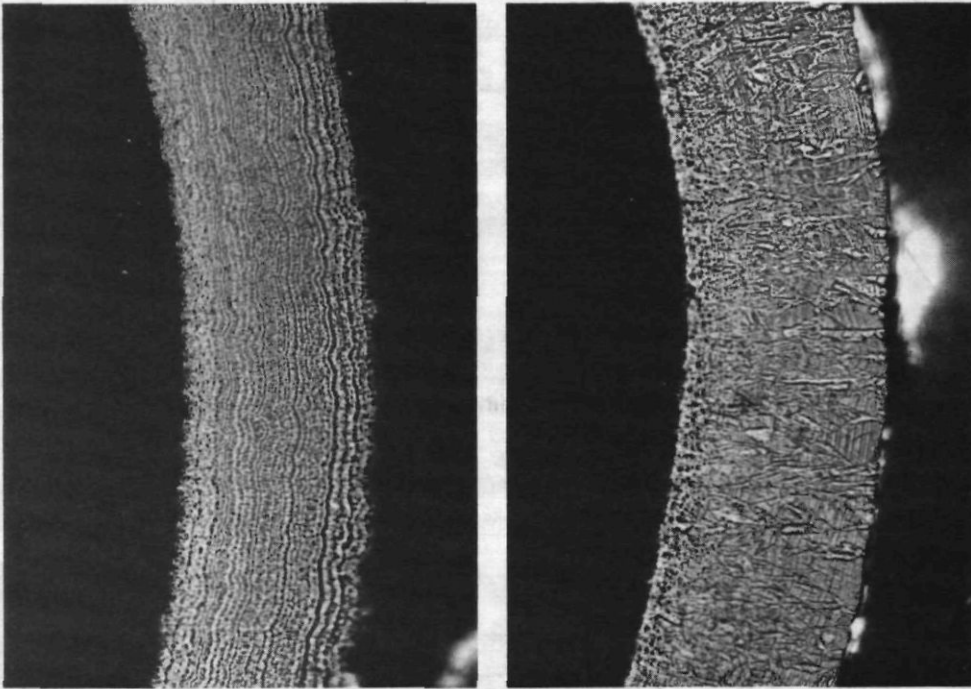


Bild 9: Gefüge von zwei SiC-Sorten der Beschichtungsserie 2
(vgl. Tabelle I)

links : $T_D = 1300^\circ\text{C}$ (H_2),
rechts: $T_D = 1500^\circ\text{C}$ (H_2)
(Vergrößerung: 1000:1).

4. DISKUSSION

Messungen der Röntgenkleinwinkelstreuung von Siliziumcarbidhüllschichten und die Bestimmung der SiC-Zersetzungsgeschwindigkeit bei Temperaturen oberhalb 2000°C führen zu übereinstimmenden Aussagen über gestörte Bereiche im SiC-Gefüge. Obwohl sich die SiC-Hüllschichten, deren Silberdiffusionskoeffizienten bisher gemessen wurden, hinsichtlich ihres Gefügebauaufbaus nur wenig unterscheiden ($1 \leq \text{SIF} \leq 1,6$), zeigt der bei 1400°C gemessene Silberdiffusionskoeffizient einen deutlichen Zusammenhang mit dem Siliziumcarbid-Inhomogenitätsfaktor (SIF) und der Zersetzungsgeschwindigkeit bei 2200°C . Alle drei Materialeigenschaften zeigen eine analoge Abhängigkeit von der SiC-Abscheidungs-temperatur (T_D) mit einem Minimum bei $T_D = 1500^\circ\text{C}$. Das unerwartet gute Rückhaltevermögen von LT-Siliziumcarbid ($T_D = 1300^\circ\text{C}$) ist ohne praktische Bedeutung, weil solche Schichten nicht die erforderliche thermische und mechanische Stabilität besitzen¹⁵⁾. Wenn es gelingt, die hier erstmals gefundene Korrelation zwischen der Spaltprodukt-diffusion in SiC und den Ergebnissen der Röntgenkleinwinkelstreuung sowie der SiC-Zersetzungsgeschwindigkeit auch an technisch relevanten Produktionschargen SiC-beschichteter Partikel zu bestätigen, können die beiden neuen Methoden nicht nur für eine bessere Charakterisierung von SiC-Hüllschichten eingesetzt werden, sondern auch für die Spezifikation solcher Schichten verwendet werden.

LITERATUR

- 1) Gulf General Atomic, HTGR Base Progr. Quart. Rep. for Period ending May 31, 1968, GA-8662 (1968)
- 2) B. Chinaglia, T. Corte, G. Costanzo, G. Mosca, P. Novario, E. Voice: D.P. Report 805 (1972)
- 3) E.H. Voice, H. Walther, J. York: "Nuclear Fuel Performance", Proc. of an B.N.E.S Intern. Conf. 15-19 Oct. 1973 in London, S. 20.1-20.8, (eds) C.T. John et al.
- 4) W. Amian, M. Helmbold, D. Stöver, K. Wolke, R. Hecker: KFA-Report JÜ1-1580 (Febr. 1979)
- 5) E. Gyarmati, H. Nickel: KFA-Report JÜ1-900-RW (Nov. 1972)
- 6) P. Krautwasser, H. Nickel: Nucl. Technol. 35 (1977) 310-319
- 7) O. Kubaschewski, C.B. Alcock: "Metallurgical Thermochemistry" 5th Edition, Intern.-Ser. Mat. Sci. and Techn., Vol. 24
- 8) A. Naoimidis, W. Schenk: KFA-Report JÜ1-1530 (Sept. 1978) S. 23-29 (ed J. Rottmann)
- 9) J. Drowart, G. de Maria: "Silicon carbide, a High Temperature Semiconductor", Proc. of a Conference in Boston/Mass./USA, 2.-3. April 1959, Ed. J.R. O'Connor, J. Smiltens, Pergamon Press (1960) S. 16-23
- 10) R. Förthmann: KFA-Report JÜ1-1620 (Okt. 1979)
- 11) P. Offermann: J. Nucl. Mater. 64 (1977) 249-253
- 12) H. Nabielek, P.E. Brown, P. Offermann: Nucl. Technol. 35 (1977) 483-493
- 13) W. Amian, R. Smolka, D. Stöver: Reaktortagung des DATF/KTG, Hannover, 4.-7. April 1978, Tagungsbericht S. 589-592
- 14) H.J. Allelein, P. Biedermann, D. Stöver: Jahrestagung Kerntechnik, Berlin, 25.-28. März 1980, Tagungsbericht S. 582-585
- 15) K. Fukuda, K. Iwamoto: J. Nucl. Mater. 66 (1977) 55-64
- 16) R. Förthmann, E. Gyarmati: J. Nucl. Mater. 58 (1975) 189-195

Die Arbeiten wurden im Rahmen des Projekts "HTR-Brennstoffkreislauf" durchgeführt, an dem die Partner GHT, HOEG, HRB, KFA, NUKEM und SIGRI/RW beteiligt sind und das vom BMFT und vom Land NRW gefördert wird.